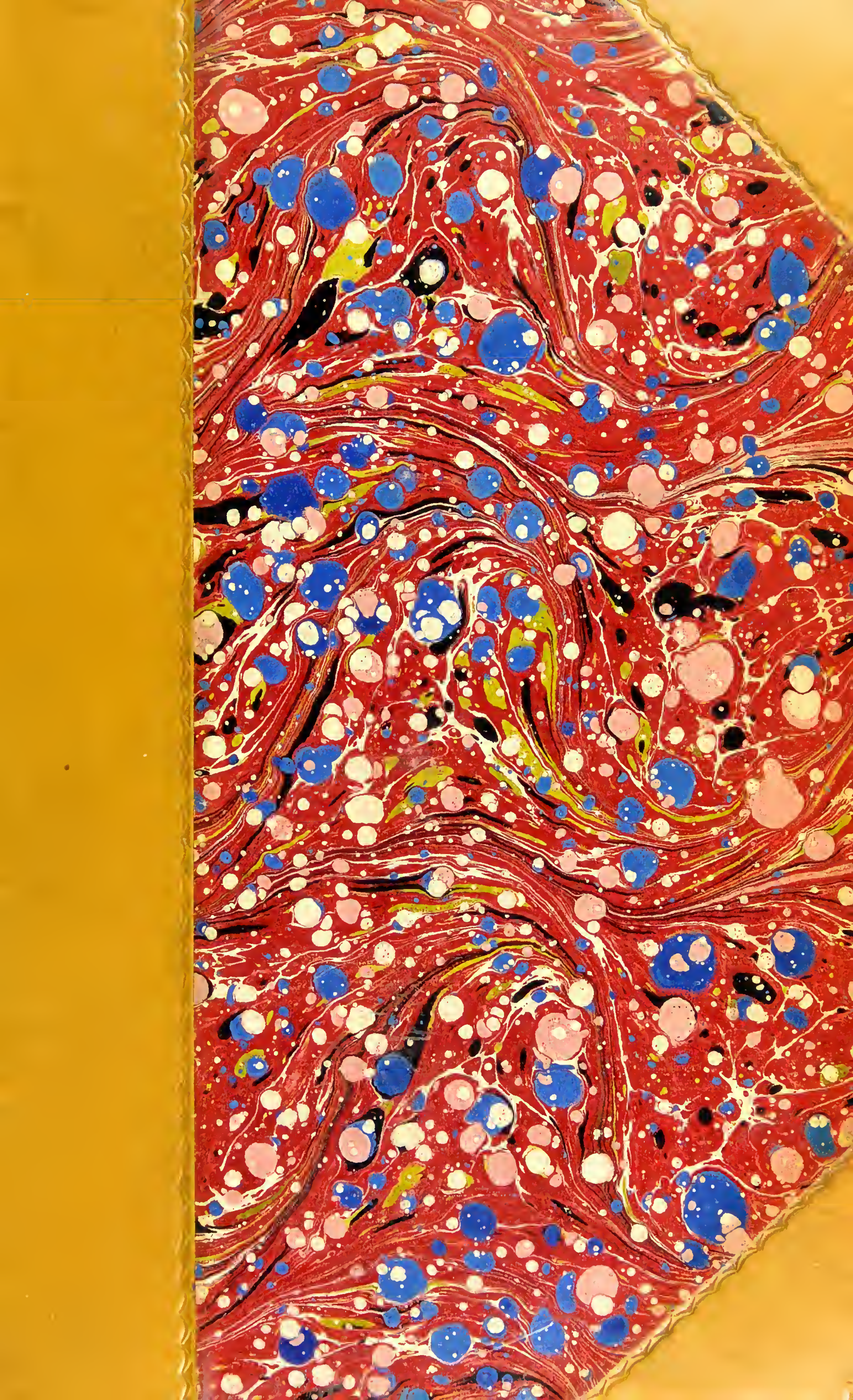


LEHRBUCH DER CHEMIE

FÜR

MEDICINER.

UNTER ZUGRUNDELEGUNG

DES

„ARZNEIBUCHES FÜR DAS DEUTSCHE REICH“

VON

DR. BERNHARD FISCHER

DIREKTOR DES CHEMISCHEN UNTERSUCHUNGSAMTES BRESLAU.

MIT 46 IN DEN TEXT GEDRUCKTEN ABBILDUNGEN.

STUTTGART.

VERLAG VON FERDINAND ENKE.

1892.

Druck der Union Deutsche Verlagsgesellschaft in Stuttgart.

HERRN

PROFESSOR DR. S. RABOW

ZU LAUSANNE

IN FREUNDSCHAFTLICHER VEREHRUNG GEWIDMET

VOM VERFASSER.

Vorwort.

An dem Zustandekommen des vorliegenden Werkes dürfte mir insofern ein bescheidener Antheil zukommen, als ich bereits seit einer Reihe von Jahren meinen Freund Fischer wiederholt und eindringlich zur Abfassung desselben aufgefordert habe. Dass ich dies gethan, erfüllt mich nun, da ich das in jeder Beziehung gelungene und zweckentsprechende Buch durchblättere, mit freudiger Genugthuung. Daher nehme ich auch gern die Widmung des Verfassers an, und lasse ein kurzes Vorwort von mir sein Werk begleiten.

Ein Bedürfniss nach einem Lehrbuche der Chemie zum speciellen Gebrauche für Mediciner lag zweifellos vor. Ein solches abzufassen, schien mir Niemand so sehr geeignet und berechtigt wie Bernhard Fischer. Seine ungewöhnliche Gabe und Gewandtheit, die schwierigsten und complicirtesten Abschnitte der Chemie gleichsam spielend, in klarer und leicht fasslicher Weise darzustellen, hatte ich im Berliner pharmakologischen Institut oft genug Gelegenheit zu beobachten. Die Studirenden folgten seinen Auseinandersetzungen mit Aufmerksamkeit und Eifer; die meistens so sehr gefürchteten chemischen Formeln verloren bald ihren Schrecken und steigerten nur noch das Interesse für die Sache. Abgesehen von dieser besonderen Gabe, stets die richtige Saite

bei den Studirenden anzuschlagen, sich in ihr Fühlen und Denken zu vertiefen und ihnen schnelles Verständniss und Interesse für den vorliegenden Gegenstand einzuflössen, verdient auch des Verfassers wissenschaftliche Bedeutung noch ganz besonders in Betracht gezogen zu werden. Seine zahlreichen Arbeiten haben weit über die Grenzen Deutschlands hinaus die wohlverdiente Anerkennung gefunden. Sein bereits in vierter Auflage erschienenes Buch über „Neuere Arzneimittel" ist vielen Aerzten ein zuverlässiger Freund und Rathgeber geworden.

Unter diesen Verhältnissen begrüssen wir das Erscheinen eines Lehrbuches der Chemie von diesem Autor als ein willkommenes Ereigniss. Ohne gründliche Kenntnisse in der Chemie kann gegenwärtig der Arzt nicht mehr existiren. Daher muss der angehende Mediciner vor Allem darauf bedacht sein, sich eine gute diesbezügliche Grundlage zu erwerben. Und hierzu bietet ihm das vorliegende Lehrbuch Gelegenheit in reichlichem Maasse.

Bei der Bearbeitung desselben hat den Verfasser die Erwägung geleitet, dass für den ersten Unterricht der Mediciner in der Chemie die vorhandenen literarischen Hülfsmittel sich dem Bedürfniss derselben nicht hinreichend anpassen.

Sie enthalten entweder zu viel Lehrstoff, ermüden daher den Anfänger und schrecken ihn ab, oder sie enthalten davon zu wenig, indem sie eine schon stattgehabte Assimilirung des Lernstoffes voraussetzen. Letzteres trifft namentlich für die sogen. Repetitorien zu. Ausserdem muss es für geradezu unmöglich gehalten werden, dass — wie es bisher geschehen — ein und dasselbe Lehrbuch der Chemie das Bedürfniss der Chemiker, Mediciner, Pharmaceuten, Veterinär-Mediciner u. s. w. befriedigen soll.

Wenn auch die Grundlagen, welche sich die Angehörigen dieser Berufsarten in der Chemie zu erwerben haben, die gleichen sind, so ist es doch nur zu natürlich, dass im Speciellen die Rich-

tungen der verschiedenen Disciplinen auseinandergehen. Der junge Mediciner findet zwar in den Lehrbüchern die Bemerkungen: „Wird medicinisch angewendet, ist officinell u. s. w.“ Aber das genügt nicht, um ihm klar zu machen, dass er das, was er an chemischen Kenntnissen augenblicklich sammelt, später einmal sehr nothwendig gebrauchen wird. Der Unterricht in der Chemie muss eben Schritt für Schritt mit der Medicin Fühlung behalten. Der Verfasser hat nun den dankenswerthen Zweck verfolgt:

1) Einen leicht fasslichen Abriss über die Chemie zu geben, soweit der angehende Mediciner dieselbe zunächst zum Physicum bedarf. Auf der gewonnenen Grundlage wird er mit Leichtigkeit später weiter bauen können.

2) Dabei sollte ihm zugleich das Verständniss für die Pharmakopöe dadurch erschlossen werden, dass die Prüfungsvorschriften und andere Forderungen des Arzneibuches kurz erläutert werden. Nachdem das Arzneibuch in deutscher Sprache erschienen, dürfte eine eingehendere Kenntniss desselben von den Aerzten gefordert werden.

3) Die Kapitel: Anwendung und Wirkung sollten nicht etwa die Arzneiverordnungslehre ersetzen, sondern nur das erforderliche Interesse für den gegebenen Körper erwecken. Der Mediciner soll wissen, wesshalb er Kenntnisse über eine gegebene Substanz zu sammeln hat. — Unter diesem Abschnitte hat sich auch die Gelegenheit gefunden, die Maximaldosen einzuflechten und Bemerkungen einzufügen über die bei Receptverschreibungen zu befolgenden Regeln. Besondere Beachtung verdienen die wichtigen Angaben über die Arzneien, die nicht zusammen verordnet werden dürfen.

Anhangsweise ist zweckmässig ein Abriss über Analyse und Maassanalyse gegeben, welcher so viel enthält als zum Verständ-

niss der analytischen Methoden nothwendig ist. So bilden z. B. die maassanalytische Bestimmung des Zuckers und des Harnstoffs den Schluss des Buches. — Möge dasselbe die ihm gebührende Anerkennung und recht viele Freunde unter den jungen Medicinern finden!

Lausanne, Februar 1892.

Prof. Dr. S. Rabow.

Inhalt.

	Seite
Vorwort	V
Inhalt	IX
Anorganischer Theil	1
Einleitung	3
1. Physikalische oder Eigenschaftsänderungen	4
2. Chemische oder substantielle Aenderungen	5
Das Gesetz der Erhaltung der Substanz	8
I. Allgemeiner Theil	10
Die chemische Nomenclatur	12
Werthigkeit der Elemente	17
II. Specieller Theil	22
Die Reagentien und die Reactionen	30
1. Oxydationsmittel	31
2. Reductionsmittel	33
3. Säuren	34
4. Basen	35
5. Lösungsmittel	35
6. Special-Reagentien	35
7. Gruppen-Reagentien	36
I. Die Metalloïde oder Nichtmetalle	36
Wasserstoff	36
Die Halogene	40
Fluor	40
Chlor	41
Darstellung des Chlors	41
Brom	45
Jod	47
Sauerstoff	49
Ozon	51

Seite
Wasserstoff und Sauerstoff 53
1. Wasser 53
2. Wasserstoffsuperoxyd 57
Die Halogensäuren 57
Die Säuren des Chlors 58
Die Säuren des Broms 66
Die Säuren des Jods 69
Schwefel 72
Schwefel und Wasserstoff 77
Polyschwefelwasserstoffe 80
Säuren des Schwefels 82
Die Stickstoffgruppe 92
Stickstoff 93
Die atmosphärische Luft 94
Stickstoff und Wasserstoff 97
Ammoniak 97
Stickstoff und die Halogene 100
Die Oxyde und Säuren des Stickstoffs 100
Phosphor 107
Phosphor und Wasserstoff 110
Die Phosphorwasserstoffe 110
Verbindungen des Phosphors mit den Halogenen 110
Oxyde und Säuren des Phosphors 111
Die Phosphorsäuren 113
Arsen 117
Arsen und Wasserstoff 117
Arsen und die Halogene 121
Oxyde und Säuren des Arsens 122
Verbindungen des Arsens mit Schwefel 126
Die Sulfosäuren des Arsens 127
Reactionen auf Arsenverbindungen 128
Antimon 128
Verbindungen, die sich vom Antimontrioxyd Sb_2O_3 herleiten 130
Vom Antimonpentoxyd Sb_2O_5 sich ableitende Verbindungen 133
Verbindungen des Antimons mit Schwefel 134
Reactionen auf Antimonverbindungen 137
Bor 138
Verbindungen des Bors 138
Die Kohlenstoffgruppe 141
Kohlenstoff 142
Silicium 152
II. Die Metalle 154
Die Gruppe der Alkalimetalle 156
Kalium 157
Reactionen auf Kaliumverbindungen 166

Seite
Natrium 167
Reactionen auf Natriumverbindungen 181
Lithium 181
Reactionen auf Lithiumverbindungen 182
Ammoniumverbindungen 183
Reactionen auf Ammoniumsalze 186
Die Metalle der alkalischen Erden 186
Calcium 187
Reactionen auf Calciumverbindungen 192
Strontium 193
Reactionen auf Strontiumverbindungen 194
Baryum 194
Reactionen auf Baryumverbindungen 197
Magnesium 197
Reactionen auf Magnesiumverbindungen 204
Zink 204
Reactionen auf Zinkverbindungen 210
Cadmium 210
Blei 211
a) Oxyde 213
b) Salze des Bleies 215
Reactionen auf Bleiverbindungen 218
Kupfer 219
Cupro- oder Kupferoxydulverbindungen 221
Cupri- oder Kupferoxydverbindungen 221
Reactionen auf Kupferverbindungen 225
Silber 225
Ueber technische Verwendung des Silbers 232
Reactionen auf Silberverbindungen 234
Quecksilber 234
Mercuro- oder Quecksilberoxydulverbindungen 236
Mercuri- oder Quecksilberoxydverbindungen 239
Reactionen auf Quecksilberverbindungen 246
Wismuth 247
Salze des Wismuths 248
Reactionen auf Wismuthverbindungen 251
Gold 252
Auro- oder Goldoxydulverbindungen 254
Auri- oder Goldoxydverbindungen 254
Aluminium 256
Die Alaune 260
Reactionen auf Aluminiumverbindungen 264
Eisen 264
Metallurgie des Eisens 265
Schmiedeeisen 268

Seite
Stahl 268
a) Aus Schmiedeeisen durch Zufuhr von Kohlenstoff . 268
b) Aus Gusseisen durch Entziehung von Kohlenstoff . 269
Ferro- oder Eisenoxydulverbindungen 274
Reactionen der Ferro- oder Eisenoxydulverbindungen . . 278
Ferri- oder Eisenoxydverbindungen 278
Cyanverbindungen des Eisens 286
Mangan 290
Mangansäure und Uebermangansäure 294
Reactionen 297
Chrom 297
Chromi- oder Chromoxydverbindungen 298
Säuren des Chroms 299
Reactionen auf Chromoxydverbindungen 302
Reactionen auf Chromsäureverbindungen 303
Kobalt 303
Reactionen auf Kobaltverbindungen 304
Nickel 305
Verbindungen des Nickels 306
Reactionen auf Nickelverbindungen 307
Zinn 307
Verbindungen des Zinns 309
Stanno- oder Zinnoxydulverbindungen 309
Stanni- oder Zinnoxydverbindungen 311
Reactionen auf Zinnverbindungen 314
Platin 314

Organischer Theil 317
Organische Chemie oder Chemie der Kohlenstoffverbindungen . . . 319
Derivate des Methans, Verbindungen der Fettreihe 322
Die Kohlenwasserstoffe 324
Gesättigte Kohlenwasserstoffe 325
Allgemeine Bildungsweisen der Grenzkohlenwasserstoffe . . 329
Ungesättigte Kohlenwasserstoffe 333
a) Solche mit doppelter Bindung 333
Allgemeine Bildungsweisen 333
b) Ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit dreif. Bindung C_nH_{2n-2} 335
Allgemeine Bildungsweisen 335
Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe 337
Chlorderivate 337
Allgemeine Bildungsweisen 337
Alkohole 345
Grenzalkohole 348
Allgemeine Bildungsweisen 348
Ungesättigte Alkohole 356

Seite

Aether 357
Allgemeine Bildungsweisen 357
Nitro-Derivate 361
Amine oder organische Basen 363
Allgemeine Bildungsweisen 364
Primäre Amine 365
Secundäre Amine 366
Tertiäre Amine 366
Ammoniumbasen 367
Oxydationsproducte der Alkohole 368
Aldehyde 368
Allgemeine Bildungsweisen 369
Allgemeine Reactionen der Aldehyde 370
Aldehyde ungesättigter Alkohole 375
Ketone 375
Allgemeine Bildungsweisen 376
Einbasische Säuren 377
Allgemeine Bildungsweisen 378
Die wichtigsten, bei der trockenen Destillation des Holzes erhaltenen Producte 382
Salze der Essigsäure 385
Die höheren Fettsäuren 390
Ester 393
Allgemeine Bildungsweisen 394
Ester der unorganischen Säuren 394
Ester der Schwefelsäure 394
Ester der Salpetersäuren 395
Ester organischer einbasischer Säuren 397
Säureanhydride 399
Säurechloride 400
Säureamide 400
Säurenitrile oder Säurecyanide 401
Allgemeine Bildungsweisen 401
Oxysäuren 402
Allgemeine Bildungsweisen 403
Salze der Milchsäure 406
Amidosäuren 409
Mehrwerthige Alkohole 411
Zweiwerthige Alkohole 412
Oxydationsproducte der zweiwerthigen Alkohole 413
Zweibasische Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ 413
Salze der gewöhnlichen r°Weinsäure 420
Reactionen der Weinsäure und ihrer Salze 424
Dreiwerthige Verbindungen 424
Dreiwerthige Alkohole 424
Oxydationsproducte des Glycerins 427

	Seite
Fette und Oele	429
Seifen	435
Pflaster	439
Salze der Citronensäure	443
Vier- und sechswerthige Verbindungen	443
Kohlehydrate	445
I. Glycosen oder Traubenzuckergruppe $C_6H_{12}O_6$	445
II. Rohrzuckergruppe $C_{12}H_{22}O_{11}$	447
III. Cellulosegruppe $C_6H_{10}O_5$	451
Fäulniss und Gährung	457
Schwefelverbindungen	459
Cyanverbindungen	461
Sauerstoffverbindungen des Cyans	463
Schwefelverbindungen des Cyans	464
Allgemeine Bildung der Senföle	465
Derivate der Kohlensäure	467
Bildungsweisen	469
Derivate des Benzols, Verbindungen der aromatischen Reihe	472
Kohlenwasserstoffe $CnH_{2}n-_{6}$	475
Halogenderivate	477
Nitroderivate	479
Amidoderivate	480
Phenole	485
Einwerthige Phenole	486
Allgemeine Bildungsweisen	486
Zweiatomige Phenole	492
Dreiatomige Phenole	494
Alkohole und Aldehyde	495
Allgemeine Bildungsweisen	496
Säuren	498
Allgemeine Bildungsweisen	499
Einbasische Säuren	499
Oxysäuren	502
Gerbsäuren	506
Zweibasische Säuren	509
Ungesättigte Verbindungen	510
Indigogruppe	511
Naphthalingruppe	512
Anthracengruppe	516
Terpene, Campher, ätherische Oele, Harze, Balsame	519
Terpene	519
Campherarten	520
Aetherische Oele	522
Harze	528
Balsame	530

Seite
Glycoside 531
Bitterstoffe, Körper unbekannter Constitution 533
Organische Basen, Alkaloïde 534
a) Sauerstofffreie, flüchtige Alkaloïde 536
b) Sauerstoffhaltige, nicht flüchtige Alkaloïde 537
Opiumbasen 537
Chinabasen 541
Strychnosbasen 544
Künstliche Basen 550
Eiweissstoffe 552
Albuminoide 561
Nicht organisirte Fermente 563
Qualitative Analyse 565
I. Vorprüfungen 568
a) Flammenfärbungen 568
b) Verhalten der Metalloxyde gegen Phosphorsalz oder Borax . 568
c) Erhitzen im Glasröhrchen 570
d) Verhalten vor dem Löthrohr auf Kohle 571
e) Verhalten der trockenen Substanz beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure 573
I. Farblose, geruchlose Gase oder Dämpfe 573
II. Farblose, riechende Gase oder Dämpfe 573
III. Gefärbte Gase oder Dämpfe 574
II. Analyse auf nassem Wege 574
Schlüssel zu dem benutzten Gange 577
Ausführung der Analyse 578
Untersuchung des in Schwefelammonium löslichen Theiles . . . 578
Trennung von Arsen, Antimon und Zinn 578
Untersuchung des in Schwefelammonium unlöslichen Theiles . . 580
Trennung von Quecksilber, Blei, Silber, Wismuth, Kupfer, Cadmium 580
Trennung von Eisen, Chrom, Aluminium, Mangan, Zink bei Abwesenheit von Phosphorsäure und Oxalsäure 582
Trennung von Eisen, Chrom, Aluminium, Mangan, Zink bei Anwesenheit von Phosphorsäure und Oxalsäure 583
Trennung von Baryum, Strontium und Calcium 585
Untersuchung auf Säuren 586
Verhalten der wichtigsten Säuren 588
Die Maassanalyse 592
Apparate zur Maassanalyse 592
Ueber den Gebrauch der Maassapparate 597
Das Ablesen 599
Volumetrische Lösungen 601

Seite
I. Sättigungsanalysen 604
a) Acidimetrische Analysen 607
Essigsäure enthaltende Flüssigkeiten 607
Ameisensäure enthaltende Flüssigkeiten 608
Salzsäure enthaltende Flüssigkeiten 609
Salpetersäure enthaltende Flüssigkeiten 609
b) Alkalimetrische Analysen 609
II. Jodometrische Analysen 612
Bestimmungen von Eisenpräparaten 616
III. Fällungs-Analysen 620
Bestimmungen durch Silbernitrat und Kochsalzlösung mit Kaliumchromat als Indicator 620
Maassanalytische Bestimmung des Traubenzuckers mittels Fehlingscher Lösung 626
Maassanalytische Bestimmung des Harnstoffs 627
Register 631

Anorganischer Theil.

Einleitung.

Unter Natur verstehen wir die Summe aller durch unsere Sinne wahrnehmbaren Dinge. Die einzelnen, die Natur bildenden Körper werden Naturkörper genannt.

Die wägbare und raumerfüllende Grundlage aller Körper heisst der Stoff, die Substanz, oder die Materie. Die Erforschung der Materie in Bezug auf innere und äussere Gestaltung, ihre Eintheilung nach übereinstimmenden oder abweichenden Merkmalen, gehört in das Gebiet der beschreibenden Naturwissenschaften: der Mineralogie und Geognosie, der beschreibenden Botanik und Zoologie, der Anatomie u. a.

Beim genaueren Studium der Naturkörper finden wir sehr bald, dass sie sämmtlich gewissen Veränderungen ausgesetzt sind. Wir sehen, dass Felsblöcke, ja ganze Gebirgsmassen der Verwitterung anheimfallen, wir sehen, dass neue Pflanzen und Thiere entstehen, wachsen, ableben und schliesslich verwesen. Alle diese, fortwährend vor unseren Augen sich abspielenden Vorgänge sind verknüpft mit Veränderungen des Stoffes oder der Materie. Die Erforschung dieser Vorgänge in Bezug auf ihre Ursachen, das Studium der sich dabei etwa ergebenden Gesetzmässigkeiten, ist die Aufgabe der speculativen Naturwissenschaften: der Physik, Chemie und der Physiologie.

Beide Wissenschaften also, die Physik und Chemie, beschäftigen sich mit Veränderungen der Materie, indessen nach verschiedenen Richtungen hin. Es können diese Veränderungen der Materie nämlich zweifache sein: entweder Eigenschaftsänderungen oder Substanzänderungen. Die ersteren behandelt die Physik, die letzteren die Chemie.

1) Physikalische oder Eigenschaftsänderungen.

Gewisse Veränderungen der Körper sind im Allgemeinen weniger durchgreifende; der Stoff des Körpers, die Materie, wird dabei nicht verändert, er bleibt derselbe, nur seine Eigenschaften erfahren eine Aenderung, der Körper oder die Materie wird in einen anderen Zustand versetzt. Einige Beispiele werden dies klarer machen. Durch Zuführung von Wärme wird Wasser in Dampf verwandelt, welcher durch Abkühlung wieder in Wasser übergeht, und bei stärkerer Temperaturerniedrigung (bei 0°) krystallisirt das Wasser, es gefriert zu Eis. Das sind jedenfalls sehr in die Augen springende Veränderungen. Indessen hat dabei die Substanz des Wassers durchaus keine Veränderung erlitten, das flüssige Wasser, der Wasserdampf, das Eis haben substantiell genau die nämliche Zusammensetzung, nur die äusseren Eigenschaften, die Form, der Zustand dieses Körpers, waren andere geworden. Reiben wir eine Siegellackstange mit einem wollenen Tuche, so sehen wir, dass sie jetzt leichte Gegenstände, wie Papierschnitzel, Hollundermark, Federn anzieht, während sie das vorher nicht that. Indessen sind alle ihre übrigen Eigenschaften die nämlichen geblieben; sie hat durch das Reiben nur eine neue Eigenschaft bekommen: sie ist elektrisch geworden.

Durch Bestreichen mit einem Magneten werden Eisen und Stahl magnetisch, d. h. sie erlangen die Eigenschaft, Eisengegenstände anzuziehen. Dabei aber hat durchaus keine Substanzänderung stattgefunden, das Eisen ist Eisen, der Stahl ist Stahl geblieben, beide haben durch das Bestreichen mit dem Magneten nur eine neue Eigenschaft gewonnen: sie sind magnetisch geworden; alle übrigen Eigenschaften aber sind sich so durchaus gleich geblieben, dass man magnetisches Eisen von unmagnetischem überhaupt nur durch einen entsprechenden Versuch unterscheiden kann.

Das aber haben alle die genannten Veränderungen der Materie mit einander gemein, dass sie sämmtlich nur vorübergehende sind. Um Wasser in Dampf zu verwandeln, Siegellack elektrisch, Eisen magnetisch zu machen, ist die Einwirkung einer bestimmten Ursache nöthig; hört diese auf, so gehen die betreffenden Körper allmählig wieder in ihren ursprünglichen Zustand über; der Wasserdampf wird wieder zu Wasser, das Siegellack wird wieder unelektrisch, das magnetische Eisen wird wieder unmagnetisch. Wir

können daher sagen: Die Physik befasst sich mit den vorübergehenden oder Eigenschaftsänderungen der Materie.

2) Chemische oder substantielle Aenderungen.

Während die im Vorhergehenden beschriebenen physikalischen Aenderungen der Materie als mehr äussere sich herausstellten, sind die chemischen oder substantiellen Aenderungen viel durchgreifendere, das innere Wesen der Materie selbst treffende. Bei ihnen beschränkt sich die Aenderung nicht auf eine oder einige Eigenschaften, sondern der Stoff, der ganze Körper wird ein anderer. — Lassen wir Eisen an feuchter Luft liegen, so rostet es, d. h. es überzieht sich mit einer Schicht von Eisenoxyd. Dieses weicht in allen seinen Eigenschaften von dem Eisen durchaus ab, es ist ein rothbraunes Pulver, unschmelzbar und wird vom Magneten nicht angezogen. Seinen äusseren Eigenschaften nach würde Niemand ohne Weiteres einen so nahen Verwandten des Eisens in ihm vermuthen. — Mischen wir Eisenpulver mit Schwefelblumen, so erhalten wir ein graugrünes Pulver, welches recht homogen aussieht; mit dem Vergrösserungsglase aber sehen wir deutlich die Eisentheilchen neben den Schwefeltheilchen liegen. Und durch Anwendung eines Magneten können wir dem Gemenge alles Eisen entziehen, ebenso können wir durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff allen Schwefel herauslösen; durch das einfache Mischen also haben beide Körper eine durchgreifende Aenderung nicht erfahren. Eisen ist Eisen, Schwefel ist Schwefel geblieben. Erhitzen wir dagegen ein solches Gemisch in einem Reagensrohre, so beginnt die Masse nach einiger Zeit plötzlich zu erglühen, und nach dem Erkalten zeigt es sich, dass Eisen und Schwefel sich zu einem neuen Körper, zu Schwefeleisen, vereinigt haben, welches in seinen Eigenschaften von den vorher genannten durchaus abweicht. Es kann ihm das Eisen weder durch den Magneten, noch der Schwefel durch Schwefelkohlenstoff entzogen werden; auch unter dem Mikroskop lassen sich weder Schwefel- noch Eisentheilchen nachweisen. Kurz wir haben es hier mit einer ganz neuen Substanz zu thun.

Entzünden wir Phosphor an der Luft, so verbrennt er und verwandelt sich in eine weisse, federnähnliche Masse. Diese zeigt vom angewendeten Phosphor sehr verschiedene Eigenschaften: sie löst sich in Wasser und ertheilt diesem eine saure Reaction, auch ist sie nicht brennbar; alles Eigenschaften, welche eine grosse Ab-

weichung vom Phosphor darthun. In der That hat sich auch ein ganz neuer Körper, das Phosphorsäureanhydrid, und zwar durch Vereinigung des Phosphors mit dem in der Luft enthaltenen Sauerstoff gebildet. — Haben wir in den angeführten Beispielen gezeigt, dass durch Vereinigung mehrerer Körper neue entstanden sind, so darf nicht unerwähnt gelassen werden, dass substantielle oder chemische Aenderungen auch dadurch hervorgerufen werden können, dass zusammengesetzte Körper in einfachere zerlegt werden. — So erhalten wir z. B. durch Erhitzen des rothen Quecksilberoxydes (Hydrarg. oxydat. rubr.) metallisches Quecksilber und Sauerstoff, beides Körper, welche in ihren sämmtlichen Eigenschaften von dem erstgenannten durchaus abweichen.

Alle diese eben beschriebenen substantiellen Aenderungen der Materie unterscheiden sich von den physikalischen oder Eigenschaftsveränderungen der Materie dadurch, dass sie nicht wie diese vorübergehende, sondern bleibende sind. Der Rost wird sich von selbst nicht in met. Eisen, das Schwefeleisen ohne eine langwierige Operation nicht in Eisen und Schwefel zurückverwandeln. Das einmal gebildete Phosphorsäureanhydrid wird freiwillig nicht mehr Phosphor werden, und ebenso verbinden sich unter gewöhnlichen Verhältnissen Quecksilber und Sauerstoff nicht mehr mit einander zu Quecksilberoxyd. — Wir können daher auch sagen: Die Chemie befasst sich mit den substantiellen oder bleibenden Aenderungen der Materie.

Eine scharfe Grenze zwischen beiden Wissenschaften, zwischen Physik und Chemie, lässt sich natürlich nicht ziehen; es giebt im Gegentheile Gebiete genug, welche von beiden Wissenschaften gemeinsam bebaut werden, und auf welchen gerade die schönsten Resultate der gemeinsamen Arbeit beider zu verdanken sind.

Wie in anderen Wissenschaften, so hat auch in der Chemie eine Art Arbeitstheilung allmählig sich herausgebildet, und je nach den Zielen, welche diese Wissenschaft verfolgt, unterscheiden wir sie als analytische, synthetische und theoretische, technische oder angewandte Chemie.

Die analytische Chemie stellt sich die Aufgabe, zusammengesetzte Körper qualitativ und quantitativ in ihre Bestandtheile zu zerlegen; die synthetische Chemie hat zur Aufgabe, aus vorhandenen Stoffen neue Körper darzustellen, oder bekannte auf möglichst rationelle Weise zu gewinnen. Das Ziel der theoretischen Chemie ist: die Ursachen der Substanzveränderungen

aufzufinden und festzustellen, also die Regeln zu erforschen, nach welchen die chemischen Processe sich abspielen. — Die technische Chemie macht die von allen anderen Zweigen der Chemie gemachten Forschungen und Erfahrungen der Industrie zugängig und verwerthet sie practisch.

Auch hier sind natürlich schroffe Grenzen nicht gezogen, und jeder, welcher sich mit Chemie beschäftigt, sieht bald ein, dass er, um irgend etwas leisten zu können, in jeder dieser Disciplinen einer Grundlage bedarf, auf welcher er weiter bauen kann.

Gelangen Eigenschaftsänderungen der Materie (vorübergehende) oder Substanzänderungen derselben (bleibende) zu unserer sinnlichen Wahrnehmung, so nennen wir das eine Erscheinung; und zwar heisst die Wahrnehmung einer Eigenschaftsänderung eines Körpers eine physikalische, die Wahrnehmung einer stofflichen Aenderung eines Körpers eine chemische Erscheinung. — Es sind also das Verdampfen und Gefrieren des Wassers, das Elektrischwerden des Siegellacks, das Magnetischwerden des Eisens physikalische Erscheinungen, dagegen das Rosten des Eisens, das Verbrennen von Schwefel oder Phosphor chemische Erscheinungen.

Eine Erscheinung tritt nur dann ein, wenn sämmtliche Bedingungen zu ihrem Entstehen vorhanden sind. So wird das Eisen im Allgemeinen nur dann magnetisch, wenn es mit einem Magneten zusammengebracht wird; Siegellack, Glas, Schwefel werden nur dann elektrisch, wenn sie mit geeigneten Medien gerieben werden, Wasser verdampft erst dann, wenn ihm Wärme zugeführt wird. Eisen rostet nur in Berührung mit feuchter Luft, in trockner bleibt es vollkommen metallisch blank. — Phosphor und Schwefel verbrennen erst dann, wenn ihnen die nöthige Wärme zugeführt worden ist, d. h. wenn sie auf ihre Entzündungstemperatur gebracht worden sind. — Fehlt eine für das Zustandekommen einer Erscheinung wesentliche Bedingung, so tritt die Erscheinung nicht ein. In der Natur kann es nun vorkommen, dass alle für das Entstehen einer Erscheinung nothwendigen Bedingungen vorhanden sind; in einem solchen Falle tritt dann auch die betreffende Erscheinung ein. So kann es sich z. B. in vulkanischen Gegenden

leicht ereignen, dass Schwefel zu brennen anfängt; indessen ist das Zusammentreffen aller dazu nöthigen Voraussetzungen immer nur ein zufälliges, und gerade dieses zufällige Eintreffen der bedingenden Umstände ist in dem Worte Erscheinung ursprünglich enthalten. — Versuchen wir dagegen künstlich eine Erscheinung dadurch herbeizuführen, dass wir alle zu ihrem Eintreffen nothwendigen Bedingungen schaffen, so stehen wir nicht mehr vor einer blossen Erscheinung, sondern vor dem Experiment. Letzteres ist also eine Erscheinung, welche durch künstliche Mittel hervorgebracht wurde. Und gerade der Umstand, dass die Chemie über das Experiment gebietet, hat diese Wissenschaft auf diejenige Stufe erhoben, welche sie gegenwärtig einnimmt. Wie wenigen Leuten wäre es vergönnt, die Erscheinung des brennenden Schwefels durch eigene Anschauung kennen zu lernen, falls sie darauf beschränkt wären, zu warten, bis irgendwo in der Natur einmal welcher brennte; durch das Experiment aber kann sich Jeder die nämliche Erscheinung so oft vorführen, als ihm Lust und Mittel nur erlauben.

Das Gesetz der Erhaltung der Substanz.

Wenn wir bei chemischen Vorgängen die Mengenverhältnisse der sich bildenden Körper mit den Gewichten der angewendeten Substanzen vergleichen, so finden wir, dass das Gewicht der gebildeten Körper stets gleich ist der Summe der Gewichte aus den angewendeten Substanzen; es findet, mit anderen Worten, bei chemischen Processen niemals ein Substanzverlust statt. So geben z. B. 56 Th. Eisen und 32 Th. Schwefel genau 88 Th. Schwefeleisen; 200 Th. Quecksilber und 32 Th. Schwefel geben genau 232 Th. Schwefelquecksilber oder Zinnober. Dieses Exempel ist ein sehr einfaches. In sehr vielen Fällen aber scheint es, als ob bei chemischen Vorgängen das Gesetz der Erhaltung der Materie nur wenig respectirt würde. Dies sehen wir z. B. bei allen Verbrennungserscheinungen. Grosse Mengen Holz und andere Pflanzentheile (um ein bekannteres Beispiel zu wählen) scheinen bei dem Verbrennungsprocess spurlos zur verschwinden, nur ein winziges, in gar keinem Verhältniss zu der angewendeten Substanz stehendes Häuflein Asche bleibt zurück. Hier scheint in der That ein Theil der Substanz verschwunden zu sein; indessen ist dies doch nur scheinbar der Fall.

Gehen wir nämlich der Sache auf den Grund, so nehmen wir wahr, dass bei dem Verbrennungsprocess der bei weitem grösste

Theil des festen Holzes sich in gasförmige Producte umgewandelt hat, und wenn wir nun versuchen, diese letzteren aufzufangen und zu wägen, so finden wir die überraschende Thatsache, dass das Gewicht der Summe der Verbrennungsproducte und der Asche bei weitem grösser ist als das Gewicht des angewendeten Holzes. — Abermals eine Thatsache, die mit dem Gesetz der Erhaltung der Substanz im Widersprnche steht. Aber auch hier nur scheinbar. Das gefundene Plus rührt nämlich her von dem Sauerstoff, welcher sich, wie bei allen Verbrennungen, mit den Elementarbestandtheilen des Holzes vereinigt und den Kohlenstoff zu Kohlensäure, den Wasserstoff zu Wasser verbrannt hat. In den Verbrennungsproducten lassen sich durch die Analyse die vorher vorhanden gewesenen Quantitäten des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und der anderen Elemente exact wiederfinden.

Das Gesetz der Erhaltung der Materie ist ein Fundamentalgesetz, auf welches alle Anschauungen der neueren Chemie gegründet sind. Es wurde gegen Ende des vorigen Jahrhunderts von Lavoisier, welcher zuerst den Verbrennungserscheinungen die richtige Deutung gegeben hatte, aufgestellt, nachdem in Deutschland Benj. Richter ihm den Weg dazu geebnet hatte. Auf die Entwickelung der damaligen chemischen Wissenschaft war die Erkenntniss der Richtigkeit dieses Gesetzes von der weittragendsten Bedeutung. Durch dasselbe wurde die Chemie, allerdings nicht ohne Kämpfe, aus den mystischen, dunklen Anschauungen aufgerüttelt und in neue, frische Bahnen gelenkt.

I. Allgemeiner Theil.

Die Materie ist kein einfacher Körper; alle Bemühungen, welche darauf abzielten, sie in ihre Urbestandtheile zu zerlegen, haben bis jetzt etwa 65 mit Sicherheit bekannte Grundstoffe oder Elemente ergeben, aus welchen sich die Materie zusammensetzt. „Ein Element ist ein solcher Körper, welcher beim jeweiligen Stande der chemischen Wissenschaft in einfachere nicht zerlegt werden kann.“ Mit dieser Erklärung des Wortes Element ist der Begriff desselben für alle Zeiten präcisirt. Sollten auch, was ja nicht unmöglich ist, im Verlaufe der Zeit einige der gegenwärtig noch für Elemente geltenden Körper als zusammengesetzte erkannt werden, so würden sie eben nach dieser Erklärung aus der Reihe der Elemente gestrichen und ihre einfacheren Bestandtheile an ihre Stelle aufgenommen werden.

Die Elemente bestehen aus Atomen.

Verschiedenartige Gründe haben mit Nothwendigkeit zu der Annahme geführt, dass die Theilbarkeit der Materie eine Grenze haben müsse, dass man bei fortgesetzter Theilung endlich einmal zu Massentheilchen gelangen muss, welche sich als nicht mehr theilbar erweisen. Diese Körperchen heissen die Atome (von ἀ priv. und τέμνω schneide). Wir stellen sie uns vor als ausserordentlich klein und als ausgestattet mit chemischer Energie oder Verbindungsfähigkeit, und nehmen vorläufig an, dass nach der Anzahl der bekannten Elemente 65 verschiedene Arten von Atomen existiren. Die Elemente setzen sich nur aus gleichartigen Atomen zusammen und auf der den Atomen innewohnenden Individualität beruhen die Eigenschaften bez. Verschiedenheiten der Elemente.

Durch Vereinigung gleichartiger Atome mit einander entstehen die Elemente; so bilden z. B. Wasserstoffatome das Element Wasserstoff, Chloratome das Element Chlor, Schwefelatome das Element Schwefel, u. s. w. durch Vereinigung ver-

schiedenartiger Atome entstehen die chemischen Verbindungen. So geben Wasserstoffatome und Chloratome die chemische Verbindung Chlorwasserstoff, Wasserstoff- und Schwefelatome die Verbindung Schwefelwasserstoff etc. Umgekehrt können wir nun definiren:

Ein Element ist ein solcher Körper, der nur aus gleichartigen Atomen besteht, eine chemische Verbindung ist ein solcher Körper, der aus ungleichartigen Atomen besteht. Die Atome, so nehmen wir an, sind in freiem Zustande nicht existenzfähig; sie haben das Bestreben, sich zu grösseren Atomgruppen, zu Molekülen, zu vereinigen, welche letztere dann in freiem Zustande existenzfähig sind. Vereinigen sich nun gleichartige Atome zu solchen Atomgruppen, so erhalten wir die Moleküle der Elemente, tritt dagegen eine Vereinigung ungleichartiger Atome ein, so erhalten wir die Moleküle der chemischen Verbindungen.

Wir müssen mit der Definition dieser Begriffe um so mehr uns eingehender beschäftigen, als es für den Anfänger etwas schwierig ist, sich in diese Verhältnisse hineinzuleben, und weil durch ihre Erkenntniss das chemische Verständniss wesentlich gefördert wird.

Unter einem Molekül verstehen wir „diejenige geringste Menge eines Elementes oder einer chemischen Verbindung, welche in freiem Zustande existirend gedacht werden kann". Es lässt sich z. B. annehmen, dass die geringste, frei existenzfähige Menge Chlor einer Formel Cl_2 entspricht, mit anderen Worten aus zwei Atomen Chlor besteht; desgleichen können wir annehmen, dass die geringste, frei existirende Menge Wasserstoff der Formel H_2 entspricht. Wir drücken damit aus, dass weniger als 2 H-Atome, also beispielsweise ein H-Atom, in freiem Zustande nicht vorkommen können. Noch schärfer prägt sich dies bei den Molekülen der chemischen Verbindungen aus; wir nehmen gegenwärtig an, dass die geringste, in freiem Zustande existenzfähige Menge Salzsäure der Formel HCl entspricht, d. h. dass das Molekül Salzsäure aus je einem Atom Wasserstoff und Chlor besteht, welche beide sich zu einem Molekül Chlorwasserstoff oder Salzsäure vereinigt haben. Wollte man diesem Atomcomplex eines der Atome entziehen, so würde dadurch die Verbindung Chlorwasserstoff zu existiren aufhören, denn die geringste Menge dieses Körpers besteht eben aus einem Atome Chlor und einem Atome Wasserstoff.

Das Wassermolekül denken wir uns zusammengesetzt aus 2 Atomen Wasserstoff und einem Atom Sauerstoff und schreiben ihm damit die Formel H_2O zu; wollten wir diesem Molekül eines der Atome entziehen, so würde die Verbindung eben aufhören, Wasser zu sein, da jedes Molekül Wasser unter allen Umständen aus 2 Wasserstoffatomen und 1 Sauerstoffatome bestehen muss.

Die hier angeführten Beispiele werden zum vorläufigen Verständnisse genügen; übrigens wird auf diesen Gegenstand im weiteren Verlaufe wiederholt zurückgegriffen werden. — Es wirft sich nun die Frage auf: was sind im Gegensatze zu den Molekülen die Atome?

Wir hatten vorhin bemerkt, dass die Atome in freiem Zustande als nicht existenzfähig gedacht werden müssen, dass dieselben vielmehr das Bestreben haben, sich unter einander zu grösseren Atomcomplexen zu vereinigen und auf diese Weise die in freiem Zustande existenzfähigen Moleküle geben. „Ein **Atom** ist demnach diejenige kleinste Menge eines **Elementes**, welche im Stande ist, eine chemische Verbindung einzugehen." Unter dem Zeichen Cl verstehen wir z. B. die kleinste Menge Chlor, welche mit anderen Elementaratomen zu einer Verbindung sich vereinigen kann, z. B. mit einem Atom Wasserstoff zu Chlorwasserstoff. — Es erscheint an dieser Stelle mit Rücksicht auf den Anfänger nicht überflüssig, besonders hervorzuheben, dass man von Molekülen sowohl bei Elementen als auch bei chemischen Verbindungen sprechen kann; dass aber Atome einzig und allein von Elementen sich herleiten. Ein Atom einer Verbindung ist aus dem Grunde nicht denkbar, weil die einfachste Verbindung mindestens schon aus zwei Atomen bestehen muss. Es ist deshalb ein grober Verstoss und würde auf mangelndes chemisches Verständniss schliessen lassen, wollte Jemand z. B. von einem Atom Salzsäure reden.

Die chemische Nomenclatur.

Wie wir sahen, entstehen die chemischen Verbindungen durch Vereinigung ungleichartiger Elementaratome zu Molekülen. — Als zu Anfang dieses Jahrhunderts durch die befruchtenden Arbeiten von Lavoisier, Scheele, Pristley, Berzelius und anderer die chemische Forschung lebhafte Anregung erfahren hatte, als im Verlaufe kurzer Zeit die Zahl der neu dargestellten Körper beständig anwuchs, als man begann, die chemischen Processe schritt-

weis zu verfolgen und von einheitlichen Gesichtspunkten aus zu betrachten, da stellte sich das Bedürfniss heraus, diejenigen Vorgänge, welche man bei den Arbeiten im Laboratorium beobachtet hatte, auch graphisch darzustellen. — Dieses Bedürfniss stand im engsten Zusammenhange mit den am Ende des 18. Jahrhunderts erhaltenen Aufklärungen über die Natur der Materie: dass dieselbe aus einfachen Grundstoffen oder Elementen bestehe, welche ihrerseits aus Atomen sich zusammensetzen, dass endlich die chemischen Verbindungen durch Zusammentreten von ungleichartigen Atomen entstehen.

Schon einige Jahrhunderte früher hatten sich die Alchemisten bei ihren Arbeiten gewisser kabbalistischer Zeichen bedient, und auf ihrer Grundlage entstand nun eine Art chemischer Zeichenschrift. Jedes Elementaratom erhielt ein eigenes Zeichen und durch Zusammenstellung der Zeichen der betreffenden Elementaratome drückte man schliesslich auch die Zusammensetzung der chemischen Verbindungen aus. Indessen war diese Zeichensprache immer noch eine sehr unvollkommene und schwerfällige, wie nachstehende Zusammenstellung der graphischen Symbole einiger Elemente und chemischer Verbindungen zeigen wird.

	Atomzeichen [1])
Sauerstoff	○
Wasserstoff	⊙
Stickstoff	⦶
Kohlenstoff	●
Wasser	○ ⊙
Ammoniak	⦶ ⊙
Kohlensäure	● ○ ●
Salpetersäure	○ ⦶ ○ ○

Obgleich diese Symbole der Atome uns gegenwärtig etwa wie eine alte Keilschrift vorkommen, so stellen sie doch einen wesent-

[1]) Damals wurde ein Unterschied zwischen Atom und Molekül noch nicht gemacht, ebenso hatte man auch von der Zusammensetzung vieler Verbindungen noch irrige Ansichten.

lichen Fortschritt dar; immerhin aber muss ihre Behandlung eine sehr schwerfällige gewesen sein, namentlich als die Zahl der bekannten Elemente gegen Anfang dieses Jahrhunderts nun sehr rasch wuchs (Lavoisier, 1743—1794, kannte nur 17 Elemente).

Da machte um das Jahr 1818 der schwedische Chemiker Berzelius den Vorschlag, als Symbol für die Elemente die Anfangsbuchstaben ihrer lateinischen Benennungen zu wählen; in denjenigen Fällen, wo zwei Elemente den nämlichen Anfangsbuchstaben haben, sollte zu ihrer Unterscheidung ausserdem noch der zweite oder dritte Buchstabe hinzugefügt werden. Es sollte also symbolisch geschrieben werden

für	Hydrogenium	H
„	Oxygenium	O
„	Nitrogenium	N
„	Magnesium	Mg
„	Mangan	Mn u. s. w.

Diese Schreibweise fand sehr bald allgemein Anklang und ist auch die noch heute gebräuchliche.

Gleichzeitig fand noch eine Ausdehnung in der Anwendung dieser symbolischen Schriftzeichen statt. Es war seit Benj. Richter und Lavoisier mit Sicherheit erwiesen worden, dass die chemischen Verbindungen stets nach ganz bestimmten Gewichtsverhältnissen sich bilden, dass ferner bei Zerlegung von Verbindungen die erhaltenen einfacheren Körper in ebenfalls ganz bestimmten Gewichtsverhältnissen auftreten.

So vereinigen sich z. B. 200 Gewichtstheile Quecksilber mit 16 Gewichtstheilen Sauerstoff zu 216 Gewichtstheilen Quecksilberoxyd und diese 216 Gewichtstheile zerfallen beim Erhitzen wiederum in 200 Gewichtstheile Quecksilber und 16 Gewichtstheile Sauerstoff. Da analoge Verhältnisse bei allen Elementen ermittelt wurden, so einigte man sich dahin, dass die Symbole gleichzeitig diejenigen relativen Gewichtsverhältnisse ausdrücken sollten, in denen die Elemente sich unter einander verbinden. Als Maasseinheit wurde, nachdem vorübergehend einmal der Sauerstoff als Einheit angenommen war, der Wasserstoff aufgestellt. Es drückt also das Symbol Cl diejenige Menge Chlor aus, welche sich mit einer Gewichtseinheit Wasserstoff verbindet, und da diese Menge = 35,5 Einheiten beträgt, so ist das Verbindungsgewicht des Chlors mithin 35,5.

Es verbinden sich also die Elemente untereinander nach gewissen, ein für alle Male feststehenden Gewichtsverhältnissen. Dies war das Resultat der auf Lavoisier's und Anderer Arbeiten fundirten Forschungen. Was lag näher, als zugleich jene Gewichtsmengen mit den Atomen zusammenzuwerfen und anzunehmen, jede so gefundene Verbindungszahl entspräche einem Elementaratom? Indessen erwies sich diese Annahme sehr bald als unhaltbar, da es sich zeigte, dass ein und derselbe Körper sich mit verschiedenen Mengen eines anderen vereinigen könne, die allerdings unter einander in einfachen Verhältnissen stehen; so verbinden sich 32 Gewichtstheile Schwefel mit 32, aber auch mit 48 Gewichtstheilen Sauerstoff. 28 Gewichtstheile Stickstoff vereinigen sich mit 16, oder 32, oder 48, oder 80 Gewichtstheilen Sauerstoff. Eine einfache Betrachtung zeigt, dass alle diese Zahlen unter einander in einfachen Verhältnissen stehen. 32 Gewichtstheile Schwefel z. B. verbinden sich mit 2 × 16 oder 3 × 16 Gewichtstheilen Sauerstoff, 28 Gewichtstheile Stickstoff vereinigen sich mit 1 × 16, 2 × 16, 3 × 16 oder 5 × 16 Gewichtstheilen Sauerstoff. Man fand sich daher bald genöthigt, das oben angeführte Gesetz etwas auszudehnen, und es erhielt seinen weiteren Ausbau in dem schon 1807 von Dalton aufgestellten „Gesetze der multiplen Proportionen“. Dasselbe lautet: „Die Elemente verbinden sich unter einander nach bestimmten constanten Gewichtsverhältnissen (d. h. nach ihren Atomgewichten) oder nach den Multiplen derselben.“

Auf diesen Grundlagen hat sich allmählig die gegenwärtig fast allgemein gültige, sogenannte atomistische Molekulartheorie entwickelt. Dieselbe nimmt für jedes Elementaratom ein Verbindungsgewicht an, welches ihm so zu sagen eigenthümlich ist und welches man bemüht ist, durch immer erneute Forschung möglichst sicher festzustellen. Als Atomgewicht wird diejenige kleinste Menge eines Elementes angenommen, welche man bisher — den Wasserstoff als 1 angenommen — in irgend einer Verbindung aufgefunden hat.

In nachstehender Tabelle sind die bis jetzt bekannten 65 Elemente mit ihren chemischen Zeichen (Symbolen) und den gegenwärtig angenommenen Atomgewichten zusammengestellt.

Elemente.	Zeichen.	Atom-Gewichte.	Elemente.	Zeichen.	Atom-Gewichte.
Aluminium	Al	27,3	Natrium	Na	23
Antimon (Stibium) . .	Sb	122	Nickel	Ni	58,6
Arsen.	As	75	Niob	Nb	94
Baryum	Ba	136,8	Osmium	Os	198,6
Beryllium	Be	9,3	Palladium	Pd	106,3
Blei (Plumbum) . . .	Pb	206,4	Phosphor	P	31
Bor	B	11	Platin	Pt	196,7
Brom	Br	79,7	Quecksilber (Hydrargyrum)	Hg	200
Cadmium	Cd	111,6	Rhodium	Rh	104
Caesium	Cs	132,5	Rubidium	Rb	85,2
Calcium	Ca	40	Ruthenium	Ru	103,4
Cer	Ce	137	Sauerstoff (Oxygenium)	O	16
Chlor	Cl	35,5	Schwefel (Sulfur) . .	S	32
Chrom	Cr	52,4	Selen	Se	78
Didym	Di	144	Silber (Argentum) . .	Ag	107,6
Eisen (Ferrum) . . .	Fe	56	Silicium	Si	28
Erbium	Er	170	Stickstoff (Nitrogenium)	N	14
Fluor	Fl	19	Strontium	Sr	87,2
Gallium	Ga	(68)?	Tantal	Ta	182
Germanium	Ge	72,32	Tellur	Te	128
Gold	Au	197	Thallium	Tl	204
Indium	In	113,4	Thorium	Th	234
Jod	J	126,5	Titan	Ti	48
Iridium	Ir	196,7	Uran	U	240
Kalium	K	39	Vanadin	V	51,2
Kobalt (Cobaltum) . .	Co	58,6	Wasserstoff (Hydrogenium)	H	1
Kohlenstoff (Carboneum)	C	12	Wismuth (Bismuthum)	Bi	210
Kupfer (Cuprum) . .	Cu	63,3	Wolfram	W	184
Lanthan . . -	La	139	Yttrium	Y	89,6
Lithium	Li	7	Zink	Zn	65
Magnesium	Mg	24	Zinn (Stannum) . . .	Sn	117,8
Mangan	Mn	54,8	Zirkonium	Zr	90
Molybdän	Mo	96			

Es sind also die vorstehend angeführten Zahlen diejenigen, nach welchen sich die Elemente unter einander verbinden. So vereinigt sich 1 Gewichtstheil Wasserstoff H = 1 mit 35,5 Gewichtstheilen Chlor, Cl = 35,5: es resultiren dabei 36,5 Gewichtstheile der Verbindung Chlorwasserstoff. — 23 Gewichtstheile Natrium vereinigen sich mit 35,5 Gewichtstheilen Chlor zu 58,5 Gewichtstheilen der Verbindung Chlornatrium. Und gerade so, wie die

Vereinigung der Elemente nach feststehenden Gewichtsverhältnissen vor sich geht, so sind auch die relativen Gewichtsmengen der entstehenden chemischen Verbindungen immer constante. 1 Gewichtstheil Wasserstoff und 35,5 Gewichtstheile Chlor geben immer 36,5 Gewichtstheile Chlorwasserstoff; 23 Gewichtstheile Natrium und 35,5 Gewichtstheile Chlor geben immer 58,5 Gewichtstheile Chlornatrium. — Wie wir gesehen haben, besitzen die Atome die Neigung, sich miteinander zu verbinden und zu Molekülen zusammenzutreten; bei diesem Vorgange behalten sie eine ihrer wichtigsten Eigenschaften, nämlich ihr Gewicht, und die Summe der Atomgewichte der das Molekül bildenden Atome ist gleich dem Molekulargewicht. — Auch das Molekulargewicht ist, wie das Atomgewicht, eine feststehende Zahl; wie dieselbe ermittelt wird, gehört nicht in den Rahmen dieses Leitfadens, es muss daher auf diese Erörterung verzichtet werden.

Werthigkeit der Elemente.

Die „chemischen Verbindungen" entstehen durch Vereinigung von ungleichartigen Elementaratomen. Indessen verhalten sich bei dem Verbindungsprocess nicht alle Atome gleich, vielmehr ist dabei eine gesetzmässige Verschiedenheit zu constatiren. So giebt es nämlich Elemente, von denen ein Atom hinreicht, um mit einem Atom eines anderen eine chemische Verbindung zu bilden; bei anderen gebraucht ein Atom zwei, drei, auch vier Atome eines anderen Elementes. Man hat dies dadurch ausgedrückt, dass man sagte: die Elementaratome haben eine verschiedene Werthigkeit.

Wollen wir nun die Elemente nach ihrer Werthigkeit, oder besser gesagt, Bindungsfähigkeit classificiren, so gelangen wir [1] zu nachstehender Werthigkeitstabelle, in welcher wir die bekannteren und geläufigeren Elemente in fünf Hauptgruppen zusammengestellt haben.

[1] In anderen Lehrbüchern finden sich abweichende Angaben über die Werthigkeit der Elemente. Diese Verschiedenheiten beruhen indessen nur auf rein theoretischen Anschauungen und haben auf das practische Studium keinen Einfluss.

I werthige.	II werthige.	III werthige.	IV werthige.	III u. V werthige.
H Fl Cl Br J Na K Li Ag	**O** S Se T Ba Sr Ca Mg Hg Cu Pb Cd Zn	**N** P As Sb Bi Bo Au	**C** Si Sn Pt Fe Mn Ni Co Al Cr	**N** P As Sb Bi
HCl	H_2O	NH_3	CH_4	PCl_5

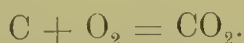
Die Werthigkeit auch „Valenz“ oder „Affinität“ genannt, giebt an, in welcher Weise die Elementaratome sich untereinander verbinden.

Um die Werthigkeit der Elemente messen oder vergleichen zu können, muss man vor allen Dingen einen Maassstab haben; als solcher ist jetzt allgemein die Bindungsfähigkeit des Wasserstoffatomes angenommen und diese = 1 gesetzt worden. Wir nennen daher ein einwerthiges Element ein solches, von welchem ein Atom mit einem Atom Wasserstoff eine chemische Verbindung giebt, z. B. $H + Cl = HCl$.

Zweiwerthig sind diejenigen Elemente, von denen ein Atom, um eine chemische Verbindung einzugehen, zwei Atome Wasserstoff oder eines anderen einwerthigen Elementes erfordert, z. B. $O + H_2 = H_2O$.

Dreiwerthig ist ein Element, wenn ein Atom von ihm im Stande ist, mit drei Atomen eines einwerthigen Elementes sich zu verbinden, z. B. $N + H_3 = NH_3$.

Vierwerthig wird ein Element genannt, von welchem ein Atom im Stande ist, mit vier 1werthigen oder zwei 2werthigen Elementaratomen eine chemische Verbindung einzugehen, z. B. $C + H_4 = CH_4$.



Um beim Schreiben der Formeln eine bessere Uebersichtlichkeit zu erzielen, hat man sich daran gewöhnt, die einzelnen Bindungseinheiten der Elementaratome (auch „Verwandtschaften“ oder „Affinitäten“ genannt) durch Striche oder Zahlen zu markiren, z. B.



Die chemischen Verbindungen denkt man sich theoretisch dadurch entstanden, dass die einzelnen Bindungseinheiten (Valenzen

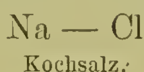
oder Affinitäten) durch die Bindungseinheiten anderer Atome gesättigt werden. Und zwar ist eine chemische Verbindung im Allgemeinen erst dann als möglich zu betrachten, wenn alle ihre Affinitäten gesättigt sind; man spricht daher auch von gesättigten Verbindungen.

Lägen die Verhältnisse nun wirklich so einfach, wie sie eben skizzirt wurden, so würde das richtige Schreiben der Formeln eine höchst einfache Sache sein; die Vertrautheit mit den 4 Species würde hinreichen, um allen Verbindungen die richtigen Formeln ertheilen zu können.

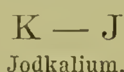
Es würden sich z. B. einwerthige Elemente untereinander in der Weise verbinden, dass zwei verschiedenartige einwerthige Atome zusammentreten. Wir erhalten so die Verbindungen:



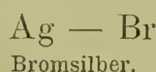
Salzsäure.



Kochsalz.

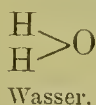


Jodkalium.

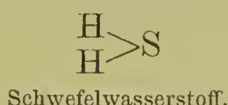


Bromsilber.

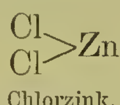
Zweiwerthige Elemente würden sich mit 1werthigen, nach Art der folgenden Verbindungen vereinigen:



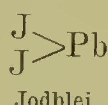
Wasser.



Schwefelwasserstoff.

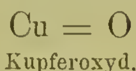


Chlorzink.

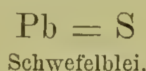


Jodblei.

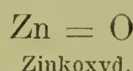
Die Verbindungen der 2werthigen Elemente untereinander würden nach folgenden Beispielen vor sich gehen:



Kupferoxyd.

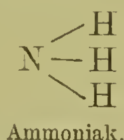


Schwefelblei.

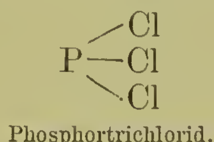


Zinkoxyd.

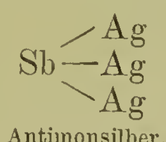
Ein Atom eines 3werthigen Elementes würde mit drei Atomen eines 1werthigen Verbindungen geben etwa nach Art der folgenden:



Ammoniak.

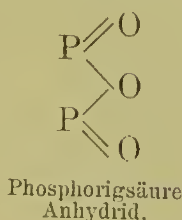


Phosphortrichlorid.



Antimonsilber.

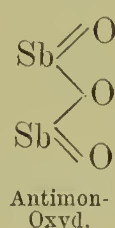
Verbänden sich dagegen 3werthige Elemente mit 2werthigen, so würden drei Atome des 2werthigen zwei Atome des 3werthigen sättigen, z. B.:



Phosphorigsäure Anhydrid.

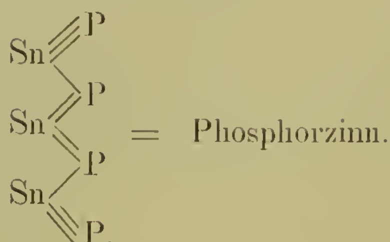


Dreifach Schwefelarsen.

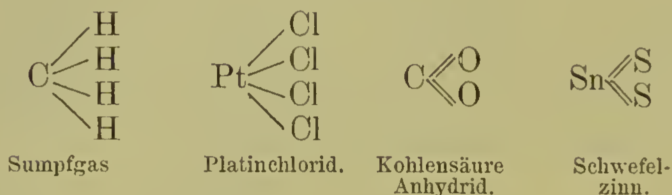


Antimon-Oxyd.

Bei der Vereinigung von 3- und 4werthigen Elementen würden vier 3werthige Atome mit drei 4werthigen zusammentreten müssen, wie nachfolgende Verbindung zeigt:



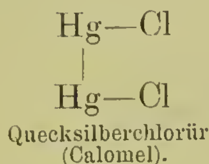
Ein Atom eines 4werthigen Elementes würde sich endlich mit vier 1werthigen oder mit zwei 2werthigen Atomen verbinden, z. B.:



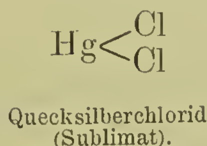
Sumpfgas Platinchlorid. Kohlensäure Anhydrid. Schwefelzinn.

Die Reihe dieser Beispiele, welche sämmtlich wirklich existirende Verbindungen repräsentiren, könnte noch recht weit ausgedehnt werden und, wie leicht einzusehen, fügen sie sich recht gut der oben angeführten Werthigkeitstabelle. Indessen giebt es doch eine grosse Anzahl von Verbindungen, welche scheinbar von dieser Werthigkeitstabelle abweichen. — So existiren z. B. zwei Verbindungen des Quecksilbers mit Chlor von der Zusammensetzung Hg_2Cl_2 u. $HgCl_2$; ferner zwei Verbindungen des Eisens mit Chlor von der Formel Fe_2Cl_4 u. Fe_2Cl_6, welche scheinbar mit den angegebenen Werthigkeiten des Quecksilbers und Eisens im Widerspruch stehen. Ferner scheint es bei einigen Verbindungen, z. B. bei der Schwefelsäure, welche die Zusammensetzung H_2SO_4 hat, auf den ersten Blick fast unmöglich, ihre Formeln mit den angenommenen Werthigkeiten in Einklang zu bringen. Indessen doch nur scheinbar. Es haben nämlich die Elementaratome die Fähigkeit, ihre Verwandtschaften (Valenzen, Affinitäten) zum Theil gegen gleichartige Atome auszutauschen. So treten z. B. in der Verbindung Hg_2Cl_2 zwei 2werthige Quecksilberatome mit je einer Affinität aneinander, so dass jedes Atom nur noch eine übrig behält, welche dann durch je ein Chloratom ge-

sättigt werden kann. Wir können daher jene auffallende Thatsache auf Grund der Zweiwerthigkeit des Quecksilbers ungezwungen erklären, indem wir die beiden Quecksilberchloride wie folgt schreiben:

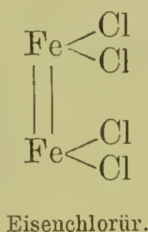


Quecksilberchlorür (Calomel).

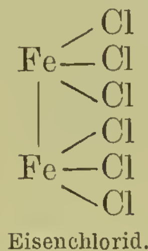


Quecksilberchlorid (Sublimat).

Ebenso lassen sich die beiden Chlorverbindungen des Eisens vom 4werthigen Eisen recht gut dadurch ableiten, dass wir annehmen, zwei Eisenatome treten in dem einen Falle mit je zwei, im andern Falle mit je einer Affinität aneinander, so dass nur 4 resp. 6 Affinitäten übrig bleiben, welche durch Chlor gesättigt werden können:



Eisenchlorür.



Eisenchlorid.

Und die Zusammensetzung der Schwefelsäure erklären wir ebenso zwanglos durch die Annahme, dass ein Sauerstoffatom an das andere sich anlagert, wie nachstehende Formel zeigt:



Wir sehen also, dass wir mit der von uns angenommenen Werthigkeit der Atome die Verbindungen recht gut schreiben können.

Zwei Körper, deren Formeln wir auf Grund dieser Werthigkeit nicht erklären können, das Stickoxyd und das Kohlenoxyd, sollen später besprochen werden.

II. Specieller Theil.

Man theilt die Elemente ein in Metalle und Metalloïde (oder Nichtmetalle). Die Metalle characterisiren sich physikalisch durch das bekannte metallische Aussehen; sie sind gute Leiter der Wärme und Elektricität. Den Metalloïden mangeln diese Eigenschaften, oder sie besitzen sie nur in geringem Grade.

Zu den Metallen rechnen wir von den bekannteren Elementen:

Kalium	Calcium	Magnesium	Blei	Wismuth	Aluminium	Zinn
Natrium	Strontium	Zink	Kupfer		Mangan	Gold
Lithium	Baryum	Cadmium	Silber		Eisen	Platin
			Quecksilber		Kobalt	
					Nickel	
					Chrom	

Zu den Metalloïden werden gezählt:

Wasserstoff	Sauerstoff	Stickstoff	Silicium
Chlor	Schwefel	Phosphor	Kohlenstoff
Brom		Arsen	
Jod		Antimon	
Fluor		Bor	

In chemischer Hinsicht kennzeichnen sich die Metalle dadurch, dass sie, mit Sauerstoff gesättigt, basische Oxyde geben, welche mit Wasser die sogenannten Basen bilden, z. B. Na_2O, CaO, Fe_2O_3, PbO u. s. w.; mit Wasserstoff verbinden sie sich im Allgemeinen nicht. Die Metalloïde dagegen geben, mit Sauerstoff gesättigt, saure Oxyde (oder Säureanhydride), welche mit Wasser die Säuren bilden. Z. B. SO_2, SO_3, P_2O_3, P_2O_5.

Basische Oxyde.	Von den basischen Oxyden sich ableitende Basen.
Na_2O Natriumoxyd	$NaOH$ Natriumhydroxyd
K_2O Kaliumoxyd	KOH Kaliumhydroxyd
CaO Calciumoxyd	$Ca(OH)_2$ Calciumhydroxyd
PbO Bleioxyd	$Pb(OH)_2$ Bleihydroxyd
Fe_2O_3 Eisenoxyd	$Fe_2(OH)_6$ Eisenhydroxyd.

Saure Oxyde (Säureanhydride).	Von den sauren Oxyden sich ableitende Säuren.
SO_2 Schwefligsäureanhydrid	SO_3H_2 schweflige Säure
SO_3 Schwefelsäureanhydrid	SO_4H_2 Schwefelsäure
P_2O_3 Phosphorigsäureanhydrid	PO_3H_3 Phosphorige Säure
P_2O_5 Phosphorsäureanhydrid	PO_4H_3 Phosphorsäure.

Mit Wasserstoff geben die Metalloïde gut characterisirte Wasserstoffverbindungen, z. B. HCl, SH_2, PH_3, AsH_3 u. s. w.

Eine scharfe Grenze ist natürlich auch hier nicht zu ziehen, im weiteren Verlauf werden wir vielmehr sehen, dass zwischen den beiden Gruppen sehr allmählige Uebergänge stattfinden.

Die Metalle pflegt man wiederum nach verschiedenen Gesichtspunkten einzutheilen, z. B. in leichte und schwere; ferner in edle und unedle Metalle.

Die Leichtmetalle characterisiren sich durch ihr niedriges specifisches Gewicht, ausserdem zersetzen sie Wasser schon bei niedriger Temperatur mit Energie. Zu ihnen werden gerechnet Kalium, Natrium, Lithium, Magnesium, Calcium, Strontium, Baryum.

Die Schwermetalle zeigen ein höheres specifisches Gewicht und zersetzen Wasser bei niedriger Temperatur nicht. Es gehören zu ihnen die übrigen der oben angeführten Metalle.

Die edlen Metalle sind solche, welche sich mit Sauerstoff nicht direct verbinden lassen. Ihre (auf anderen Wegen) dargestellten Oxyde zerfallen beim Glühen leicht in Metall und Sauerstoff. Zu ihnen werden gezählt Quecksilber, Silber, Gold, Platin.

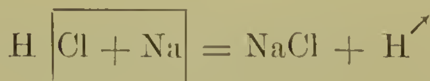
Die unedlen Metalle verbinden sich leicht direct mit Sauerstoff, sie oxydiren sich. Ihre Oxyde sind sehr beständig und werden beim Glühen nicht verändert, z. B. Fe_2O_3 Eisenoxyd, $Cu\,O$ Kupferoxyd. — Sie umfassen die übrigen der oben angeführten Metalle.

Auch unter den chemischen Verbindungen giebt es einige Gruppen, welche zweckmässig von einem allgemeinen Gesichtspunkte betrachtet werden. Dies gilt besonders von den Säuren, den Basen und den Salzen. Da diese Namen Begriffe darstellen, mit denen wir alsbald zu rechnen haben werden, erscheint es zweckmässig, schon jetzt ihre Besprechung einzuschalten.

Eine Säure ist eine wasserstoffhaltige Verbindung, deren Wasserstoff leicht gegen Metall austauschbar ist. — Der characteristische Bestandtheil der Säuren ist daher

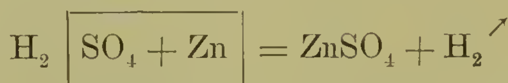
der Wasserstoff, und zwar der leicht durch Metalle vertretbare Wasserstoff.

Gesetzt, wir hätten eine Verbindung HCl; dieser Körper enthält, wie wir sehen, Wasserstoff, und dieser letztere ist, wie wir sofort erkennen werden, leicht durch Metall vertretbar. Lassen wir nämlich auf die Verbindung HCl das Metall Natrium einwirken, so tritt an Stelle des H-Atomes 1 Atom Na; wir erhalten den neuen Körper NaCl und der frei gewordene Wasserstoff entweicht gasförmig.


$$H \boxed{Cl + Na} = NaCl + H \nearrow$$

Wir sehen also, dass wir der Verbindung HCl nach ihrem Verhalten gegen Metalle den Character einer Säure zusprechen müssen, und zwar ist es die unter dem Namen Salzsäure oder Chlorwasserstoffsäure bekannte Säure.

Analoge Verhältnisse finden bei dem mit dem Namen Schwefelsäure benannten Körper H_2SO_4 statt. Lassen wir nämlich auf H_2SO_4 metallisches Zink einwirken, so tritt an Stelle der Wasserstoffatome das Metall Zink, es bildet sich der neue Körper $Zn<SO_4$ und Wasserstoff entweicht gasförmig.


$$H_2 \boxed{SO_4 + Zn} = ZnSO_4 + H_2 \nearrow$$

Wir sehen also, dass auch die Schwefelsäure allen an eine Säure gestellten Anforderungen entspricht.

Die beiden hier gewählten Beispiele, die Salzsäure und die Schwefelsäure, unterscheiden sich vorerst dadurch, dass letztere Sauerstoff enthält, während dieser bei ersterer fehlt. Der Sauerstoff ist, nach unseren heutigen Ansichten, für den Character der Säuren unwesentlich, und das einzige chemische Kriterium einer Säure bleibt der gegen Metall austauschbare Wasserstoff. Früher war dies anders, früher erblickte man in dem Sauerstoff das säurebildende Princip und legte letzterem den Namen „Oxygenium“, d. h. Säureerzeuger bei; damals wurde auch das Chlor noch für einen sauerstoffhaltigen Körper, für das Oxyd eines Elementes „Murium“ gehalten, daher auch der für die Salzsäure noch gebräuchliche Name „Acidum muriaticum“.

Ihrem physikalischen Verhalten nach haben die Säuren die Eigenschaft, „sauer zu reagiren“, d. h. die Farbe gewisser

Pflanzensäfte zu verändern, so z. B. das Blau des Lackmusfarbstoffes in Roth überzuführen. Indessen ist dieses Verhalten kein scharfer Beweis für das Vorhandensein einer Säure, da auch andere Körper, welche durchaus keine Säuren sind, nämlich einige Salze, z. B. schwefelsaures Kupfer, schwefelsaures Zink, die gleiche Eigenschaft besitzen.

Nicht zu verwechseln mit den Säuren sind die sogenannten *Säureanhydride* oder sauren Oxyde, z. B. Schwefelsäureanhydrid SO_3 und Phosphorsäureanhydrid P_2O_5. Dieselben entstehen durch Sättigung der Metalloïde mit Sauerstoff, sie enthalten *keinen Wasserstoff* und sind aus diesem Grunde auch keine Säuren. Sie greifen in trockenem Zustande die Metalle nicht an, weshalb, beiläufig bemerkt, z. B. Schwefelsäureanhydrid SO_3 in metallenen Gefässen verschickt werden kann, während dies bei der Schwefelsäure nicht angeht. Ihren Namen haben sie erhalten, weil sie durch Aufnahme von Wasser in Säuren (Säurehydrate) übergehen. So löst sich z. B. das Schwefelsäureanhydrid in Wasser zu Schwefelsäurehydrat



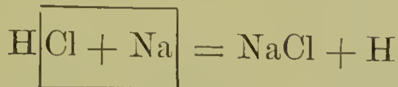
$$SO_3 + H_2O = SO_4H_2.$$

Umgekehrt können aus den Säuren (Säurehydraten) durch Abspaltung von Wasser in den meisten Fällen wenigstens die entsprechenden Säureanhydride erhalten werden. So zerfällt beim Erhitzen die Schwefelsäure in Schwefelsäureanhydrid und in Wasser



$$SO_4H_2 = SO_3 + H_2O.$$

Durch Ersetzung des Wasserstoffes einer Säure mit Metall erhalten wir ein Salz. Lassen wir z. B. in der Chlorwasserstoffsäure HCl den Wasserstoff durch das Metall Natrium vertreten, so erhalten wir unter Freiwerden von Wasserstoff das Salz NaCl



$$H\boxed{Cl + Na} = NaCl + H$$

jenen Körper, der in der Praxis den Namen *Kochsalz* führt und welcher aufzufassen ist als das Natriumsalz der Chlorwasserstoffsäure.

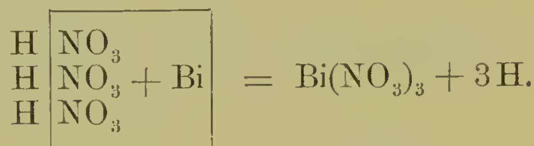
Durch Ersetzung der Wasserstoffatome der Schwefelsäure mit Natrium resultirt das schwefelsaure Natron oder das Glaubersalz



$$H_2\boxed{SO_4 + Na_2} = Na_2SO_4 + H_2.$$

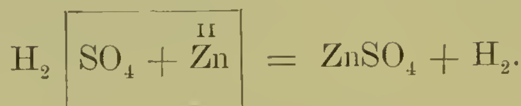
Einige Säuren nun haben wie die Salzsäure nur ein vertretbares H-Atom, z. B. die Jodwasserstoffsäure JH und die Bromwasserstoffsäure BrH, die Salpetersäure NO_3H; andere besitzen analog der Schwefelsäure deren zwei, wie z. B. die Chromsäure CrO_4H_2; noch andere deren drei, wie die Phosphorsäure PO_4H_3, und einige sogar vier, z. B. die Pyrophosphorsäure $P_2O_7H_4$. Je nach Anzahl der vorhandenen, durch Metall vertretbaren H-Atome nennt man nun diejenigen Säuren einbasische, welche ein vertretbares H-Atom besitzen, zweibasische, die mit zwei, dreibasische, die mit drei, vierbasische, die mit vier vertretbaren H-Atomen [1]). Die Ersetzung der Wasserstoffatome geschieht nach der auf S. 18 angegebenen Werthigkeitstabelle. Demnach würde ein 1werthiges Metallatom nur ein Wasserstoffatom vertreten können, ein 2werthiges deren zwei, ein 3werthiges deren drei u. s. w. Soll daher z. B. ein 3werthiges Atom die H-Atome einer einbasischen Säure ersetzen, so werden dazu von der Säure drei Moleküle erforderlich sein, welche dann drei vertretbare H-Atome enthalten.

So wird ein Wismuthatom beispielsweise 3 Moleküle Salpetersäure erfordern, um das salpetersaure Wismuthsalz zu bilden.



$$\begin{matrix} H & NO_3 & \\ H & NO_3 & + Bi \\ H & NO_3 & \end{matrix} = Bi(NO_3)_3 + 3H.$$

Dagegen wird ein 2werthiges Atom im Stande sein, beide Wasserstoffatome einer zweibasischen Säure zu vertreten. z. B.



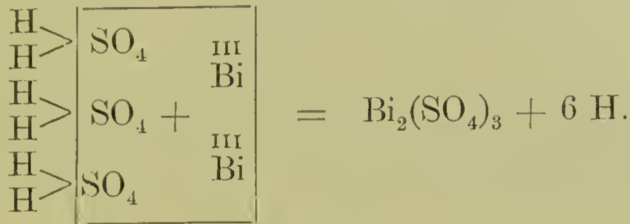
$$H_2 \; SO_4 + \overset{II}{Zn} = ZnSO_4 + H_2.$$

Soll ein 3werthiges Element die Wasserstoffatome einer zweibasischen Säure ersetzen, so werden hierbei drei Moleküle der zweibasischen Säure und zwei Atome des 3werthigen Elementes

---

[1]) Die Basicität einer Säure richtet sich nur nach Anzahl der durch Metall vertretbaren H-Atome. Daher ist die phosphorige Säure PO_3H_3, trotzdem sie 3 H-Atome enthält, nur zweibasisch, weil nur zwei davon durch Metall vertretbar sind und die unterphosphorige Säure PO_2H_3 ist trotz ihrer 3 H-Atome nur einbasisch, weil nur eins der H-Atome durch Metall ersetzt werden kann.

in Wirkung treten müssen, da den dann vorhandenen 6 vertretbaren H-Atomen der Säure die 6 Affinitäten der beiden 3werthigen Atome entsprechen, z. B.:



Sind in einer Säure sämmtliche vertretbare H-Atome durch Metall ersetzt, so ist das resultirende Salz ein neutrales.

Nachstehend sind einige neutrale Salze aufgeführt und daneben die Säuren, von denen sie sich herleiten:

Säuren.	Salze.	
HCl	NaCl	Chlornatrium.
H_2SO_4	$ZnSO_4$	neutrales schwefelsaures Zink.
H_3PO_4	K_3PO_4	neutrales phosphorsaures Kalium.
$H_4P_2O_7$	$Ag_4P_2O_7$	neutrales pyrophosphorsaures Silber.

Die neutralen Salze sind im Allgemeinen gegen Pflanzenfarbstoffe (z. B. gegen Lackmus) indifferent, einige aber, wie schwefelsaures Kupfer, schwefelsaures Zink u. a., röthen den blauen Lackmusfarbstoff.

Man darf sich durch diese saure Reaction aber nicht verleiten lassen, diese Salze für saure zu halten.

Enthält eine Säure mehrere vertretbare H-Atome, ist sie also mehrbasisch, so können entweder sämmtliche H-Atome durch Metall ersetzt werden, und man erhält in diesem Falle ein neutrales Salz, oder sie werden nur theilweise ersetzt; der im letzten Falle resultirende Körper heisst ein saures Salz.

Werden z. B. in der Schwefelsäure H_2SO_4 beide Wasserstoffatome durch Metall (z. B. Natrium) ersetzt, so erhält man das neutrale schwefelsaure Natrium Na_2SO_4



$$SO_4H_2 + Na_2 = H_2 + SO_4Na_2.$$

Erstreckt sich die Ersetzung dagegen nur auf eins der Wasserstoffatome, so erhalten wir in dem Körper



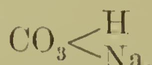
$$SO_4 < {Na \atop H}$$

das saure schwefelsaure Natrium.

Die Kohlensäure hat die Formel CO_3H_2; von dieser Säure leitet sich durch Ersetzung beider Wasserstoffatome mit Natrium das neutrale kohlensaure Natrium oder die Soda her.



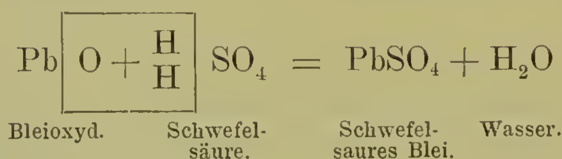
Wird dagegen nur eins der beiden H-Atome durch Natrium ersetzt, so erhalten wir das saure kohlensaure Natrium, das Natrium bicarbonicum der Officinen von der Formel:



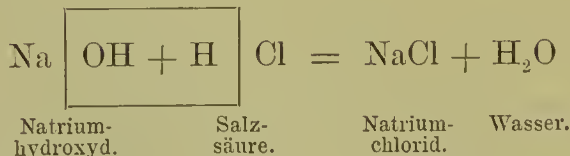
Man hat diese Verbindungen saure Salze genannt, weil sie zugleich Salze und Säuren sind. Salze deswegen, weil sie entstanden sind aus Säuren durch Ersetzung von Wasserstoff mit Metall, Säuren aus dem Grunde, weil sie noch durch Metall vertretbaren Wasserstoff enthalten.

Den Säuren pflegen gegenübergestellt zu werden die Basen.

Eine Base entsteht durch Sättigung eines Metalles mit Sauerstoff oder der Hydroxylgruppe (OH)[1]. Im ersteren Falle ist die Base ein basisches Oxyd (z. B. Pb = O), im letzteren Falle ein basisches Hydroxyd, z. B. (KOH, NaOH). Die Basen verbinden sich mit den Säuren unter Austritt von Wasser zu Salzen, z. B.:



Ferner:



Im Allgemeinen verhalten sich die Basen Pflanzenfarben gegenüber umgekehrt wie die Säuren, die in Wasser löslichen verwandeln

[1]) Die Hydroxylgruppe — OH oder der Wasserrest ist eine hypothetisch angenommene Gruppe, oder ein Radical; sie leitet sich vom Wasser $\frac{H}{H}>O$ ab durch Abspaltung eines H-Atomes, sie hat eine freie Affinität und functionirt wie ein 1werthiges Elementar-Atom.

den durch Säuren gerötheten Lackmusfarbstoff wieder in Blau. Indessen bleibt das Characteristische für die Basen stets ihre Fähigkeit, mit Säuren Salze zu bilden.

Ausser den vorhin erwähnten neutralen und sauren Salzen kennen wir noch andere, von welchen Erwähnung finden sollen die Doppelsalze und die basischen Salze.

Doppelsalze leiten sich ab von mehrbasischen Säuren, und zwar dadurch, dass die Wasserstoffatome derselben durch ungleichartige Metallatome ersetzt werden.

Wird z. B. in der Schwefelsäure $SO_4<^{H}_{H}$ das eine Wasserstoffatom durch Kalium, das andere durch Natrium ersetzt, so erhalten wir in dem schwefelsauren Natrium-Kalium von der Formel



$$SO_4<^{K}_{Na}$$

ein echtes Doppelsalz. Solche echte Doppelsalze sind z. B. noch die in den Officinen vorräthigen Salze: *Tartarus natronatus* oder weinsaures Natrium-Kalium und der *Tartarus stibiatus* oder weinsaures Antimonyl-Kalium.

Die basischen Salze entstehen durch Verbindung von neutralem Salz mit dem zugehörigen Metalloxyd oder Metallhydroxyd.

Gesetzt, wir wollten die Formel für das basisch kohlensaure Blei (*Cerussa*) aufstellen. Nach unserer Erklärung wäre dieser Körper eine Verbindung von neutralem kohlensaurem Blei mit Bleioxyd oder Bleihydroxyd.



Kohlensaures Blei = $Pb\,CO_3$



Bleioxyd . . . = PbO

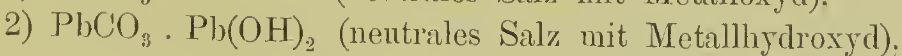


Bleihydroxyd . . = $Pb(OH)_2$.

Darnach könnten wir bei der gesuchten Formel zwischen folgenden beiden Formeln schwanken:



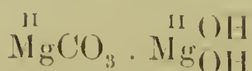
1) $PbCO_3 . PbO$ (neutrales Salz mit Metalloxyd).



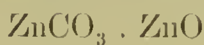
2) $PbCO_3 . Pb(OH)_2$ (neutrales Salz mit Metallhydroxyd),

und in der That haben beide Formeln ihre Berechtigung. Analog drücken wir die Zusammensetzung der basisch kohlensauren Magnesia,

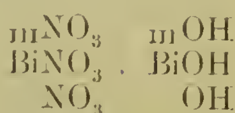
des basisch kohlensauren Zinks und des basisch salpetersauren Wismuths durch nachstehende Formeln aus:



basisch kohlensaure Magnesia.



basisch kohlensaures Zink.



basisch salpetersaures Wismuth.

Die Reagentien und die Reactionen.

Jeder, der irgend einen Beruf ergreift, ist in die Nothwendigkeit versetzt, vor allen Dingen sich eine eingehende Bekanntschaft mit der Handhabung derjenigen Hülfsmittel anzueignen, die er in Ausführung seines Berufes anzuwenden hat. So ist es für jeden Handwerker das Erste, sein Handwerkszeug und dessen Handhabung genau kennen zu lernen.

Auch die Chemie hat ihr Handwerkszeug, und was dem Tischler Säge, Stemmeisen und Hobel, das sind dem Chemiker die Reagentien; es sind die Mittel, seine Wissenschaft ausüben zu können. Ihre genaue Kenntniss ist der erste Schritt zum Studium der Chemie, und je genauer man über ihre Wirkung unterrichtet ist, um so leichter wird man chemische Processe ausführen, beobachten und verstehen lernen.

Ein Reagens ist ein chemischer Körper, welcher, mit einem anderen zusammengebracht, gewisse auffallende Erscheinungen hervorbringt, aus welchen man auf die Anwesenheit bestimmter Körper oder Körperklassen schliessen kann. — Das Mittel zur Hervorbringung derartiger Erscheinungen also nennt man Reagens, die Erscheinungen selbst Reactionen. Die letzteren können darin bestehen, dass klare Lösungen beim Vermischen sich trüben und Niederschläge geben, z. B. Lösungen von Schwefelsäure und Chlorbarium, oder aber, dass vorhandene Niederschläge auf Zusatz eines anderen Körpers sich auflösen, wie z. B. Niederschläge von basischen Antimonsalzen durch Weinsäure; ferner dass ungefärbte oder wenig gefärbte Lösungen auf Zusatz eines anderen Körpers sich plötzlich färben oder ihre Farben verändern, z. B. wird farbloser Jodkalistärkekleister durch Chlor intensiv blau, eine Eisenchloridlösung durch Rhodankalium tief roth gefärbt, oder aber es werden ursprünglich gefärbte Substanzen entfärbt, z. B. Kaliumpermanganat durch Reductionsmittel wie Eisenoxydulsalze, oder Indigo durch Chlor.

Auch das Auftreten von Gasen und Dämpfen beim Erhitzen iner Substanz oder beim Uebergiessen mit Säuren muss unter die Reactionen gerechnet werden.

Ein Reagens ist um so feiner oder schärfer, je geringere Mengen eines Körpers hinreichen, die Reaction hervorzurufen, und nan nennt es characteristisch oder ein Specialreagens, wenn lie nämliche Erscheinung durch möglichst wenige, am besten nur lurch einen bestimmten Körper, hervorgebracht wird, wie . B. die Färbung der Blutlaugensalze durch Eisenverbindungen; nderenfalls, wenn ganze Körperklassen dieselbe Erscheinung geben, ennt man es wohl ein Gruppenreagens, wie dies beispielsveise der Schwefelwasserstoff ist.

Will man eine Klassifikation der Reagentien versuchen, so lürfte nachstehende Eintheilung sich als rationell erweisen:

1) Oxydationsmittel,
2) Reductionsmittel,
3) Säuren,
4) Basen,
5) Lösungsmittel,
6) Specialreagentien,
7) Gruppenreagentien.

1. Oxydationsmittel.

Unter Oxydation verstehen wir einen Vorgang, bei welchem inem Körper (Element oder chem. Verbindung) Sauerstoff zugeührt oder Wasserstoff entzogen wird. Geht die Oxydation unter Feuererscheinung vor sich, so nennt man sie zugleich Verbrennung. Als Beispiel für die Oxydation durch Vereinigung mit Sauerstoff ühren wir an das Verbrennen von Schwefel und Phosphor an der Luft zu Schwefligsäure-Anhydrid SO_2 und Phosphorsäure-Anhydrid P_2O_5, das Rosten des Eisens, die Verwandlung von Oxydulsalzen n Oxydsalze, wie wir sie beim Eisen so häufig beobachten.

Als Beispiel für Oxydation unter Austritt von Wasserstoff ei die Mangansäure erwähnt. Diese von der Formel $H_2 Mn O_4$ geht durch Einwirkung von Oxydationsmitteln unter Abgabe eines H-Atomes in die sauerstoffreichere Uebermangansäure $H Mn O_4$ iber, welche sich von der ersteren nur durch das Minus eines H-Atomes unterscheidet.

Unter den Oxydationsmitteln sind zu merken:

1) Der Sauerstoff. Dieser wirkt auf einige Körper schon ei niederer Temperatur ein, z. B. auf die Leichtmetalle und auf Phosphor, weshalb man erstere unter Petroleum, letzteren unter Wasser aufbewahrt. Im Allgemeinen aber oxydirt er nur bei

höheren Temperaturen, wenn man die zu oxydirenden Körper auf ihre Entzündungstemperatur gebracht hat. Energischer wirkt die active Modification des Sauerstoffs, des Ozon, und zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur.

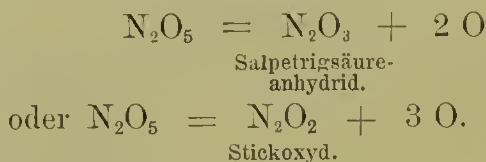
2) Chlor wirkt in der Weise oxydirend, dass es Wasser zersetzt, mit dem Wasserstoff desselben Salzsäure bildet und Sauerstoff frei macht. Letzerer wirkt dann oxydirend:



$$Cl_2 + H_2O = 2\,HCl + O.$$

Brom wirkt in analoger Weise wie Chlor unter Bildung von Bromwasserstoff H-Br; auch das Jod hat oxydirende Eigenschaften, aber in schwächerem Maasse wie Chlor und Brom. So wird durch Jod beispielsweise schweflige Säure zu Schwefelsäure oxydirt; seine oxydirende Wirkung ist in der nämlichen Weise zu erklären wie diejenige des Chlors.

3) Salpetersäure wirkt oxydirend, indem sie Sauerstoff abgiebt und selbst dabei in niedere Oxydationsstufen des Stickstoffs, in Salpetrigsäureanhydrid und Stickoxyd übergeht.



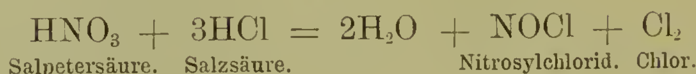
$$N_2O_5 = N_2O_3 + 2\,O$$

Salpetrigsäure-anhydrid.

$$\text{oder } N_2O_5 = N_2O_2 + 3\,O.$$

Stickoxyd.

4) Königswasser, eine Mischung von 1 Th. Salpetersäure und 3 Th. Salzsäure, wirkt dadurch oxydirend,

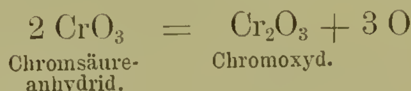


$$HNO_3 + 3HCl = 2H_2O + NOCl + Cl_2$$

Salpetersäure. Salzsäure. Nitrosylchlorid. Chlor.

dass es Chlor bildet. cf. Chlor.

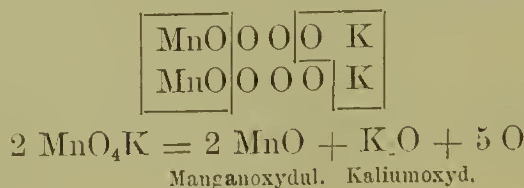
5) Chromsäure giebt Sauerstoff ab und geht in Chromoxyd über; ebenso wirken die chromsauren Salze in saurer Lösung.



$$2\,CrO_3 = Cr_2O_3 + 3\,O$$

Chromsäure-anhydrid. Chromoxyd.

6) Kaliumpermanganat zerfällt bei der Oxydation in saurer Lösung in Kaliumoxyd, Manganoxydul und Sauerstoff.



MnO	O O	O	K
MnO	O O	O	K

$$2\,MnO_4K = 2\,MnO + K_2O + 5\,O$$

Manganoxydul. Kaliumoxyd.

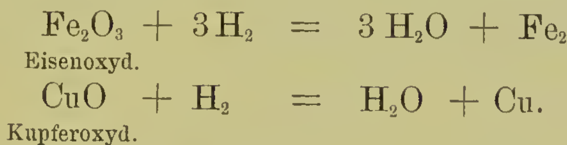
Bei Anwesenheit von freier Säure (z. B. Schwefelsäure) entstehen natürlich die betreffenden Salze des Mangans und des Kaliums (K_2SO_4 und $2\,MnSO_4$).

Welches der angeführten Oxydationsmittel im einzelnen Falle anzuwenden ist, hängt von Umständen ab; im Allgemeinen bedient man sich, wenn die Oxydationsproducte nicht flüchtige Substanzen sind, z. B. bei der Oxydation von Eisenoxydulsalzen zu Eisenoxydsalzen, der flüchtigen Oxydationsmittel, z. B. der Salpetersäure, des Chlors oder des Broms, zur Oxydation solcher Körper, welche flüchtige Oxydationsproducte liefern, z. B. bei der Oxydation der meisten organischen Substanzen, der nichtflüchtigen Oxydationsmittel, z. B. der Chromsäure und des Kaliumpermanganates, und kann dann die Oxydationsproducte auf Grund ihrer verschiedenen Flüchtigkeit leicht von den Oxydationsmitteln trennen.

2. Reductionsmittel.

Unter Reduction verstehen wir einen Vorgang, bei welchem einem Körper entweder Sauerstoff entzogen oder Wasserstoff zugeführt wird.

Als Beispiele für Reduction durch Entziehung von Sauerstoff seien angeführt die Reduction der Metalloxyde mittels Wasserstoff; so werden Eisenoxyd, Kupferoxyd durch Erhitzen im Wasserstoffstrome in metallisches Eisen oder Kupfer übergeführt.

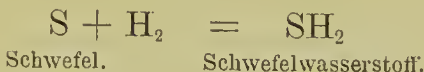


$$\underset{\text{Eisenoxyd.}}{Fe_2O_3} + 3\,H_2 = 3\,H_2O + Fe_2$$

$$\underset{\text{Kupferoxyd.}}{CuO} + H_2 = H_2O + Cu.$$

Als Beispiele für Reduction durch Zuführung von Wasserstoff mögen die folgenden gelten:

Schwefel wird beim Erhitzen im Wasserstoffstrom zu Schwefelwasserstoff reducirt.



$$\underset{\text{Schwefel.}}{S} + H_2 = \underset{\text{Schwefelwasserstoff.}}{SH_2}$$

Salpetersäure kann durch Einwirkung von Wasserstoff in Ammoniak übergeführt werden.



$$\underset{\text{Salpetersäure.}}{HNO_3} + 4\,H_2 = 3\,H_2O + \underset{\text{Ammoniak.}}{NH_3}$$

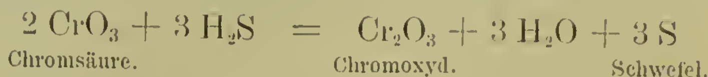
Unter den Reductionsmitteln wären als hauptsächlichste die folgenden zu merken:

1) Der Wasserstoff, namentlich im statu nascendi[1]); er wirkt reducirend, indem er Sauerstoff entzieht und Wasser bildet.



$$Fe_2O_3 + 3\,H_2 = 3\,H_2O + Fe_2.$$

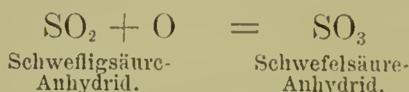
2) Der Schwefelwasserstoff H_2S wirkt wie der Wasserstoff; zugleich aber wird Schwefel abgeschieden.



$$2\,CrO_3 + 3\,H_2S = Cr_2O_3 + 3\,H_2O + 3\,S$$

Chromsäure. Chromoxyd. Schwefel.

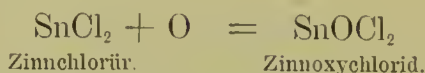
3) Schwefligsäure-Anhydrid SO_2 entzieht Sauerstoff und geht dabei selbst in Schwefelsäure-Anhydrid über.



$$SO_2 + O = SO_3$$

Schwefligsäure-Anhydrid. Schwefelsäure-Anhydrid.

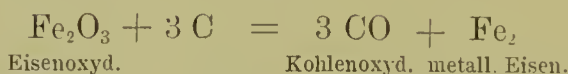
4) Zinnchlorür $Sn\,Cl_2$ nimmt Sauerstoff auf und verwandelt sich in Zinnoxychlorid $SnOCl_2$.



$$SnCl_2 + O = SnOCl_2$$

Zinnchlorür. Zinnoxychlorid.

5) Kohlenstoff, eines der wichtigsten Reductionsmittel, entzieht namentlich bei höheren Temperaturen vielen Körpern Sauerstoff und geht dabei selbst in Kohlenoxyd CO oder Kohlensäure CO_2 über, z. B.



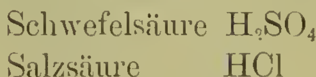
$$Fe_2O_3 + 3\,C = 3\,CO + Fe_2$$

Eisenoxyd. Kohlenoxyd. metall. Eisen.

Auf den reducirenden Eigenschaften des Kohlenstoffs beruhen die meisten metallurgischen Processe.

3. Säuren.

Dieselben dienen dazu, alkalische Verbindungen zu neutralisiren oder schwächere Säuren in Freiheit zu setzen (Ansäuern). Verschiedene Reactionen treten nur in saurer Lösung ein. So z. B. das Ausfällen von Arsentrisulfid ($As_2\,S_3$) durch Schwefelwasserstoff; in solchen Fällen muss eben mit einer indifferenten Säure angesäuert werden. Die wichtigsten sind:



Schwefelsäure H_2SO_4

Salzsäure HCl

[1]) Unter dem status nascendi verstehen wir den Moment, in welchem Elementaratome aus Verbindungen abgeschieden werden. Sie sind in diesem Augenblicke besonders reactionsfähig, weil die einzelnen Atome sich noch nicht zu geschlossenen Molekülen vereinigt haben.

Salpetersäure	HNO_3
Essigsäure	$C_2H_4O_2$.

4. Basen.

Diese werden angewendet, um Säuren zu neutralisiren, oder um schwächere Basen in Freiheit zu setzen. So wird z. B. das Ammoniak aus seinen Salzverbindungen durch Kalihydrat, Natronhydrat, Kalkhydrat u. s. w. frei gemacht und giebt dann erst die für das freie Ammoniak bekannten Reactionen. Die wichtigsten Basen sind:

Kalihydrat	$K . OH$
Magnesiumhydrat	$Mg(OH)_2$
Natronhydrat	$Na . OH$
Ammoniak	$NH_4 . OH$
Kalkhydrat	$Ca(OH)_2$
Baryumhydrat	$Ba(OH)_2$.

5. Lösungsmittel.

Sie werden gebraucht, um feste Körper in Lösung zu bringen und richten sich nach der Art der vorliegenden Substanzen. Die wichtigsten sind:

Wasser H_2O löst viele Säuren, Basen, Salze etc.,

Alkohol C_2H_6O löst namentlich eine Reihe organischer Körper, z. B. Benzoesäure, Salicylsäure, Campher,

Aether löst Fette, Oele, Harze, Jod etc.,

Chloroform löst namentlich Jod, Fette, Oele, Kautschuk,

Schwefelkohlenstoff löst Jod, Fette, Oele, Schwefel, Phosphor,

Benzol löst eine Anzahl organischer Präparate, auch Jod, Brom.

6. Special-Reagentien.

Sie dienen dazu, um mit möglichster Sicherheit die Anwesenheit eines bestimmten Körpers zu erkennen. Es würde zu weit führen, dieselben hier eingehend zu besprechen, um so mehr, als im Folgenden bei den einzelnen Elementen und Verbindungen die wesentlichen Reactionen derselben angegeben werden sollen.

7. Gruppen-Reagentien

dienen dazu, ganze Körperklassen nachzuweisen. Das wichtigste ist der Schwefelwasserstoff, welcher mit den meisten Schwermetallen unlösliche Verbindungen giebt und durch das Entstehen derselben die Anwesenheit von Schwermetallen anzeigt.

Es erübrigt noch zu bemerken, dass die Reagentien, wenn man durch dieselben sichere Aufschlüsse erhalten will, vor Allem selbst in chemisch reinem Zustande sich befinden müssen; insbesondere dürfen sie nicht schon durch diejenigen Substanzen verunreinigt sein, die man durch sie auffinden will. In diesem Falle natürlich würde Irrthümern Thür und Thor geöffnet sein.

I. Metalloïde oder Nichtmetalle.

Wasserstoff.

$H = 1.$

Dieses Element kommt auf der Erde nur ausnahmsweise in freiem Zustande vor, z. B. in den Darmgasen der Menschen und mancher Thiere. In einigen Meteorsteinen ist es in eigenthümlicher Weise verdichtet. In Verbindungen dagegen findet es sich weit verbreitet, z. B. als Wasser H_2O; ausserdem bildet es einen wesentlichen Bestandtheil fast aller sogenannten organischen Verbindungen. Sein lateinischer Name Hydrogenium kommt her von ὕδωρ Wasser und γεννάω erzeuge, also zu deutsch Wassererzeuger, weil nämlich bei der Verbrennung von Wasserstoff an der Luft oder bei Gegenwart von Sauerstoff in der That Wasser gebildet wird.

Der Wasserstoff wurde schon im 16. Jahrhundert von *Paracelsus* beobachtet, aber erst 1766 von *Cavendish* näher studirt.

Von den mannigfachen Methoden seiner Darstellung sollen die folgenden hier erwähnt werden:

1) Durch Zersetzung des Wassers mittels der Leichtmetalle, Kalium, Natrium u. s. w.

Wirft man ein Stückchen metallisches Kalium auf Wasser, so geräth dieses Metall, welches auf dem Wasser schwimmt, in stürmische Bewegung, zugleich tritt eine violette Feuererscheinung ein. Schliesslich explodirt die Kugel mit lautem Knall. — Dem Kalium ähnlich wirkt Natrium; indessen kommt es hier nur dann zur Entzündung, wenn man die Bewegung des schwimmenden Natriumstückchens hemmt, also z. B. durch Anhalten mit einem Löffel, oder

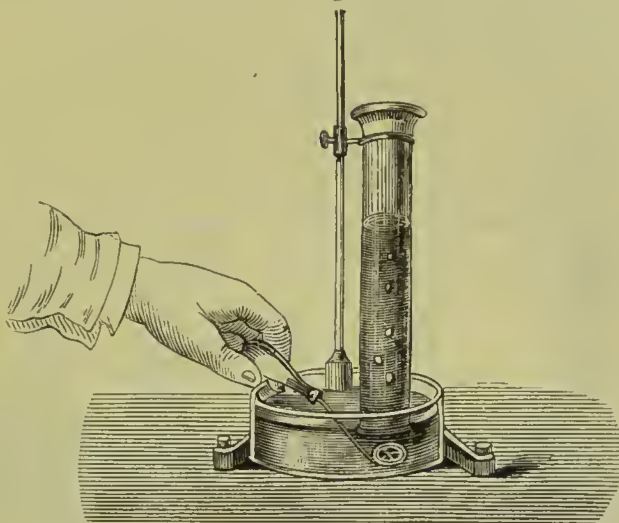
dadurch, dass man das Natrium auf einer Filtrirpapier-Unterlage schwimmen lässt[1]). Die dann erzeugte Flamme erscheint gelb gefärbt. In beiden Fällen aber zeigt es sich, dass das vorher gegen Pflanzenfarben vollkommen indifferent sich verhaltende Wasser nunmehr rothes Lackmuspapier bläut, also jetzt einen Körper enthält, der vorher nicht darin war. Der sich dabei abspielende Vorgang ist ein sehr einfacher. Kalium oder Natrium zersetzen das Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff, verbinden sich mit dem Sauerstoff zu Kaliumoxyd, bez. Natriumoxyd, während der Wasserstoff entweicht.



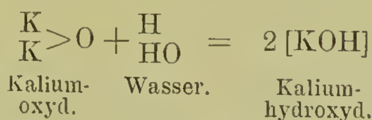
$$K_2 + H_2O = \underset{\text{Kaliumoxyd.}}{K_2O} + H_2 \nearrow$$

Die bei diesem Process erzeugte Wärme ist so gross, dass der Wasserstoff entzündet wird und mit dem Sauerstoff der Luft zu Wasser verbrennt. Gleichzeitig wird die eigentlich nicht leuchtende Wasserstoffflamme durch Kalium-

Fig. 1



dämpfe violett, bez. durch Natriumdämpfe gelb gefärbt. — Das gebildete Kaliumoxyd oder Natriumoxyd löst sich im Wasser zu Kaliumhydroxyd, bez. Natriumhydroxyd (Kalilauge bez. Natronlauge) auf.



$$\underset{\text{Kalium-oxyd.}}{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\!\!>O} + \underset{\text{Wasser.}}{\begin{matrix}H\\HO\end{matrix}} = \underset{\text{Kalium-hydroxyd.}}{2\,[KOH]}$$

Will man den gebildeten Wasserstoff sammeln, so drückt man ein Stück Natrium[2]) mittels eines Löffels unter die Oeffnung eines mit Wasser gefüllten und unter Wasser umgekehrten Cylinders, wie beistehende Fig. 1 zeigt.

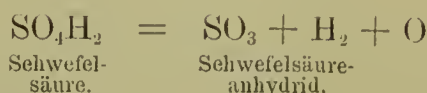
---

[1]) Diese Experimente sind mit Vorsicht auszuführen, da man leicht durch umhergeschleuderte Kalium- oder Natriumstückchen beschädigt werden kann. Auch die dabei entwickelten Dämpfe sind schädlich und reizen zum Husten.

[2]) Kalium darf hierbei nicht angewendet werden, da es zu Explosionen Veranlassung geben könnte.

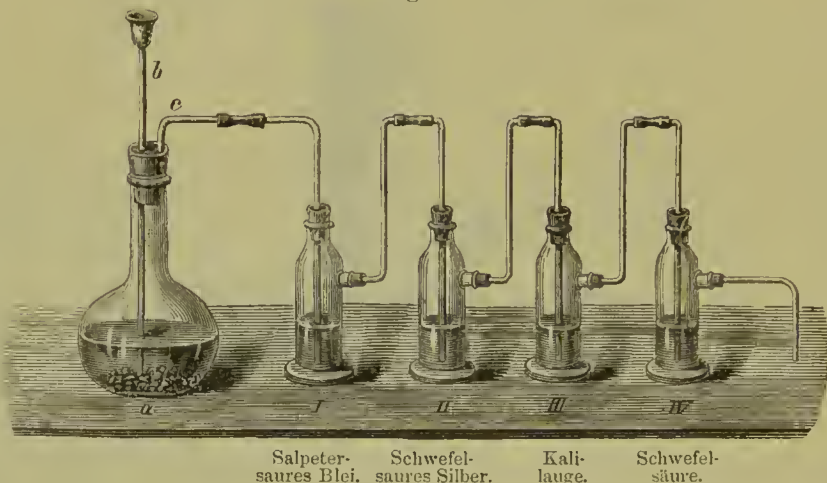
2) Durch Elektrolyse.

Leitet man durch mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser den elektrischen Strom, so wird am + Pol Sauerstoff, am — Pol Wasserstoff abgeschieden. Früher wurde angenommen, das Wasser werde hierbei einfach in Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt. Gegenwärtig aber ist festgestellt, dass nicht das Wasser, sondern die beigefügte Schwefelsäure, und zwar wie nachfolgende Gleichung zeigt, zerlegt wird.

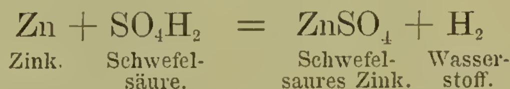


Dass dies sich so verhält, erscheint schon deshalb wahrscheinlich, weil nicht angesäuertes, reines Wasser durch den elektrischen Strom nicht zerlegt wird.

Fig. 2.



3) Am bequemsten erhält man jedoch den Wasserstoff durch Einwirkung gewisser Metalle auf Säuren.



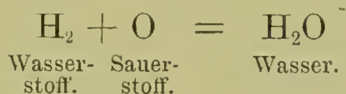
In der Regel gebraucht man Zink und verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure, indessen können auch andere Metalle wie Eisen und Zinn benutzt werden. (Fig. 2.)

Ein Kolben a wird mit Zinkstücken beschickt, darauf mit einem 2fach durchbohrten Stopfen geschlossen. Die eine Durchbohrung enthält eine bis an den Boden des Kolbens reichende Trichterröhre b, die andere das Gasabzugsrohr c, welches eben

nur in den Hals hineinreicht. Giesst man nun durch die Trichterröhre verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure, so beginnt eine lebhafte Wasserstoffentwickelung. Waren die angewendeten Materialien rein, so ist der erhaltene Wasserstoff ebenfalls ein reiner. Im anderen Falle enthält er aus dem Zink oder aus der benutzten Säure herstammende Verunreinigungen. Um einen solchen Wasserstoff zu reinigen, leitet man ihn durch ein System von Waschflaschen, das vorstehend skizzirt ist. (Fig. 2.)

Es werden zurückgehalten in Waschflasche I: Schwefelwasserstoff; in Flasche II: Arsenwasserstoff und Phosphorwasserstoff; in Flasche III: Kohlensäure, schweflige Säure; in Flasche IV: Feuchtigkeit. Auch durch Ueberleiten über entwässertes Chlorcalcium kann der Wasserstoff getrocknet werden.

Der so dargestellte reine Wassersoff ist ein farb- und geruchloses Gas, etwa 14,44mal leichter als atmosphärische Luft. — 1 Liter Wasserstoff wiegt bei 0° und 760 mm Barometerstand = 0,089578 g. Man benutzte ihn wegen seiner Leichtigkeit früher zum Füllen von Luftballons. (Gegenwärtig wird das billigere Leuchtgas dazu angewendet; militärische Ballons werden auch heute noch mit Wasserstoff gefüllt.) Entzündet verbrennt er mit kaum leuchtender Flamme zu Wasser.



$$H_2 + O = H_2O$$

Wasserstoff. Sauerstoff. Wasser.

Beim Entzünden des Wasserstoffs ist grösste Vorsicht geboten. Es sind nämlich Gemische von Wasserstoff mit Sauerstoff oder atmosphärischer Luft (2 Vol. H und 1 Vol. Sauerstoff bilden das sogen. Knallgas) sehr explosiv. Man lasse in allen Fällen 15 bis 20 Minuten den Wasserstoff ausströmen, bevor man ihn entzündet, und bedecke selbst dann noch den ganzen Apparat vorher mit einem Tuche.

In chemischer Hinsicht ist der Wasserstoff ein energisches Reductionsmittel. In der Hitze reducirt er die meisten Metalloxyde zu Metallen. So wird z. B. das *Ferrum hydrogenio reductum* dargestellt durch Ueberleiten von trocknem Wasserstoffgas über Eisenoxyd in der Rothgluth.



$$Fe_2O_3 + 3H_2 = 3H_2O + Fe_2.$$

Eisenoxyd.

Aber auch in der Kälte schon wirkt er auf viele Körper reducirend, namentlich im statu nascendi. So wird von Wasserstoff im statu nascendi Salpetersäure zu salpetriger Säure, ja sogar

bis zu Ammoniak reducirt, Arsenoxyde werden in Arsenwasserstoff verwandelt; schweflige Säure wird in Schwefelwasserstoff übergeführt.

Durch das Verbrennen des Wasserstoffs in reinem Sauerstoff wird eine sehr hohe Temperatur erzeugt. Auf diesem Umstande beruht die Anwendung des sogenannten Knallgasgebläses, durch welches sonst unschmelzbare Körper, z. B. Platin, leicht verflüssigt werden. Knallgas findet auch zu dem sog. Drummond'schen Kalklicht Verwendung.

Wirkung und Anwendung. Wasserstoff unterhält weder die Verbrennung noch die Athmung, doch ist er nicht eigentlich giftig. Reiner Wasserstoff kann kurze Zeit ohne Schaden eingeathmet werden, nur bei theilweisem oder gänzlichem Mangel an Sauerstoff würden bedrohliche Erscheinungen eintreten. Wenn zur Wasserstoffdarstellung arsenhaltiges Zink oder arsenhaltige Säure benutzt wurden, dann kann leicht Arsenwasserstoffvergiftung eintreten, wie dies beim Füllen von Kinderballons wiederholt geschehen ist. Therapeutische Verwendung hat Wasserstoff bisher nicht gefunden.

Die Halogene.

Unter diesem Namen werden die Elemente Fluor, Chlor, Brom, Jod zusammengefasst. Die Benennung Halogene rührt her von ἅλς (Salz) γεννάω (erzeuge), also zu deutsch Salzbildner, und zwar aus dem Grunde, weil diese Elemente durch directe Vereinigung mit den Metallen Salze erzeugen.

Fluor.

Fl = 19.

Dieses Element ist in freiem Zustande mit Sicherheit noch nicht dargestellt worden. In gebundenem Zustande kommt es namentlich als Fluorcalcium $CaFl_2$ (Flussspath) und als Kryolith $AlFl_3 + 3\,NaFl$ (in Grönland) vor. Kleine Mengen von Fluorcalcium kommen in vielen Pflanzen vor und können in deren Aschen nachgewiesen werden. Mit den Pflanzen gelangt das Fluor in den thierischen Organismus, in das Blut, die Milch, die Knochen. Der Schmelz der Zähne besteht aus Fluorcalcium, welches auf dem angegebenen Wege von dem Organismus aufgenommen und zur Zahnbildung verwendet wird.

Das freie Fluor ist so gut wie unbekannt, weil es sich mit Wasser unter grosser Energie zu Fluorwasserstoff



$$\underset{\text{Fluor.}}{2\,Fl} + H_2O = \underset{\text{Fluorwasserstoff.}}{2\,HFl} + O$$

verbindet. Nach Moissan soll es bei der Elektrolyse wasserfreier Fluorwasserstoffsäure auftreten und ein farbloses, sehr reactionsfähiges Gas sein.

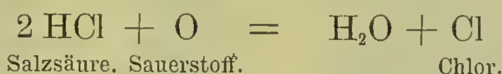
Chlor.

Cl = 35,5.

Das Chlor wurde 1744 von *Scheele* entdeckt, als Element aber erst 1810 von *Davy* erkannt. Ersterer hielt es für das Oxyd eines Elementes Murium; aus diesem Grunde findet sich in älteren Arzneibüchern für Aqua Chlori noch der Name *Aqua oxymuriatica*. Der Name Chlor wurde diesem Gase seiner gelblichgrünen Farbe wegen beigelegt (von χλωρός gelblichgrün).

Im freien Zustande kommt das Chlor in der Natur nicht vor, in Verbindungen mit Metallen dagegen findet es sich häufig. Die verbreitetste, das Chlornatrium oder Kochsalz Na Cl, bildet einen normalen Bestandtheil des Meerwassers und kommt ausserdem an manchen Orten in mächtigen Lagern als Steinsalz vor, z. B. in Stassfurt und Wieliczka. Auch einige natürliche Quellen (Soolen) enthalten Kochsalz, z. B. die von Salzkammergut, Halle, Inowrazlaw etc.

Die Darstellung des Chlors geschieht fast immer dadurch, dass Salzsäure H Cl mit leicht Sauerstoff abgebenden Agentien zusammengebracht wird. Dabei bildet der abgegebene Sauerstoff mit dem Wasserstoff der Salzsäure Wasser und Chlor wird frei.



$$\underset{\text{Salzsäure.}}{2\,HCl} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{O} = H_2O + \underset{\text{Chlor.}}{Cl}$$

Solche leicht Sauerstoff abgebende Körper sind z. B. Mangansuperoxyd MnO_2, dichromsaures Kali $Cr_2O_7K_2$, chlorsaures Kali $KClO_3$ und andere.

Darstellung des Chlors.

1) Aus Mangansuperoxyd und Salzsäure. (Bequemste Methode.) [Fig. 3]. In einen geeigneten Kolben a bringt man Braunstein in haselnussgrossen Stücken und setzt einen doppelt durchbohrten Kautschukstopfen auf, durch dessen eine Bohrung ein langes Trichterrohr c (Welter'sche Sicherheitsröhre) geht, während die andere Bohrung das kurze Gasableitungsrohr enthält, welches bei b mit der Waschflasche d, welche zur Hälfte mit destillirtem Wasser angefüllt ist, in Verbindung gebracht ist. Durch das Rohr c kann das gewaschene Chlorgas in die mit Wasser gefüllte Vorlage f geleitet werden. — Man giesst nun durch das Trichterrohr so viel rohe Salzsäure in den Kolben, dass der Braunstein gerade noch aus der Flüssigkeit herausragt. Nähme man zu viel Salzsäure, so könnte dieselbe beim Erhitzen überdestilliren und trotz der vorgelegten Waschflasche sich dem Chlor beimengen und das-

selbe verunreinigen. Den gefüllten Apparat stellt man auf ein Sand- oder Wasserbad und heizt dasselbe an. — In der Kälte findet nur Lösung des Braunsteins statt, die Chlorentwickelung beginnt erst beim Erwärmen. Sobald dieselbe reichlich, aber ruhig vor sich geht, kann das Feuer gemässigt oder ganz entfernt werden. Wird die Chlorentwickelung allmählig träger, so verstärkt man das Feuer wieder etwas.

Die Reaction verläuft in 2 Phasen. In der Kälte löst sich der Braunstein MnO_2 in der Salzsäure unter Bildung von Wasser zu Mangantetrachlorid $MnCl_4$ und zwar: $MnO_2 + 4\,HCl = 2\,H_2O + MnCl_4$.

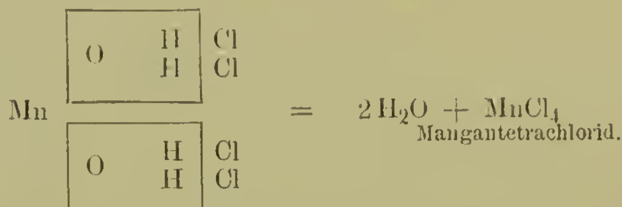
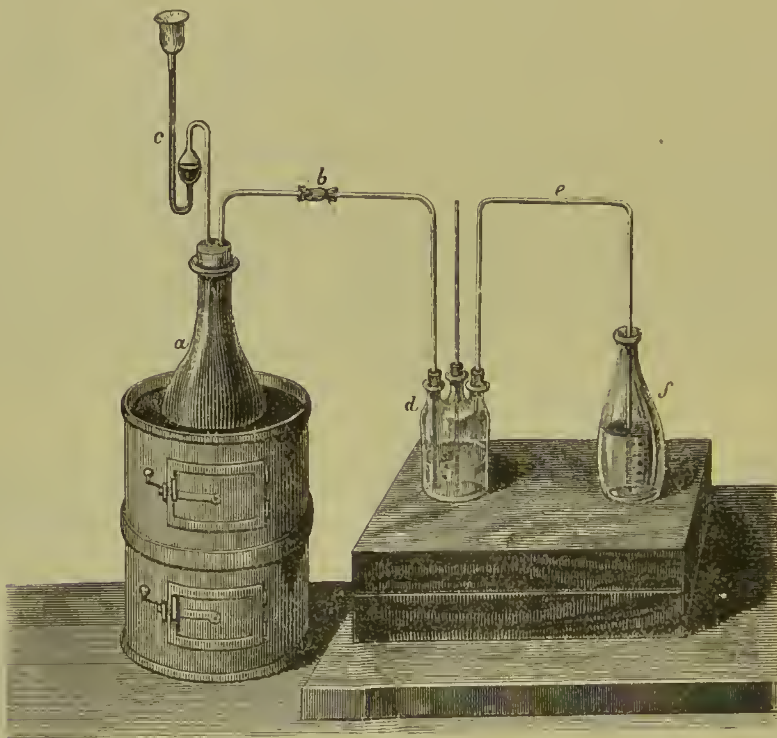
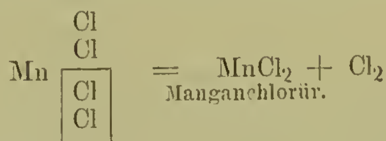


Fig. 3.

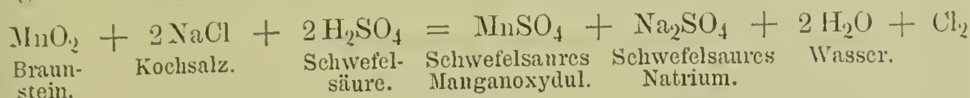


Das gebildete Mangantetrachlorid aber zerfällt beim Erwärmen in Manganchlorür und freies Chlor: $MnCl_4 = MnCl_2 + Cl_2$.



2) Aus Mangansuperoxyd, Kochsalz und Schwefelsäure. In dem eben beschriebenen Apparat (Fig. 3) wird eine Mischung von 5 Th.

Braunstein und 4 Th. Kochsalz mit 12 Th. Schwefelsäure, die mit 6 Th. Wasser verdünnt ist, erhitzt. Es erfolgt eine sehr ruhige und gleichmässige Entwickelung von Chlorgas. Die Reaction erfolgt nach der Gleichung

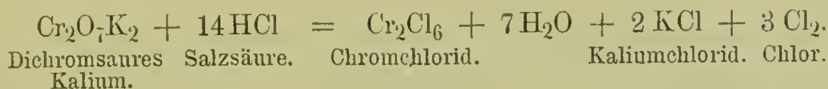


$$MnO_2 + 2\,NaCl + 2\,H_2SO_4 = MnSO_4 + Na_2SO_4 + 2\,H_2O + Cl_2$$

Braunstein. Kochsalz. Schwefelsäure. Schwefelsaures Manganoxydul. Schwefelsaures Natrium. Wasser.

Auch in diesem Falle erfolgt die Bildung des Chlors durch die Einwirkung des Braunsteins auf die von der Schwefelsäure aus dem Kochsalz in Freiheit gesetzte Salzsäure.

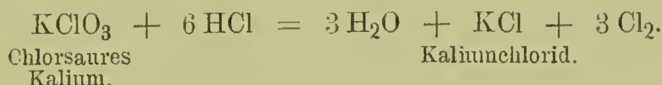
3) Aus dichromsaurem Kalium und Salzsäure. In dem nämlichen Apparat (Fig. 3) werden 60 Th. dichromsaures Kalium (*Kalium dichromicum*) mit 330 Th. roher Salzsäure erhitzt. Die Entwickelung des Chlors nach dieser Methode ist ebenfalls eine ruhige und ausgiebige; sie erfolgt nach der Gleichung:



$$Cr_2O_7K_2 + 14\,HCl = Cr_2Cl_6 + 7\,H_2O + 2\,KCl + 3\,Cl_2.$$

Dichromsaures Kalium. Salzsäure. Chromchlorid. Kaliumchlorid. Chlor.

4) Aus chlorsaurem Kalium mit Salzsäure. In gewissen Fällen wird eine Mischung dieser beiden Substanzen mit Vortheil zur Chlorentwickelung benutzt, z. B. in der Analyse zu Oxydationsprocessen oder zum Zerstören von organischer Substanz (Leichentheilen).



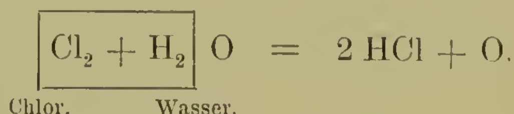
$$KClO_3 + 6\,HCl = 3\,H_2O + KCl + 3\,Cl_2.$$

Chlorsaures Kalium. Kaliumchlorid.

Das gebildete Chlor ist, gleichgültig, ob es nach der einen oder anderen dieser Methoden gewonnen wurde, ein gelblichgrünes Gas von erstickendem Geruche und giftigen Eigenschaften. Besonders schädlich wirkt es auf die Schleimhäute und auf die Athmungswerkzeuge. Man hat sich daher sorgfältig vor dem Einathmen von Chlordämpfen zu hüten! Gegenmittel gegen Chlor ist nicht, wie meist angenommen wird, Ammoniak, sondern Alkohol. Entweder trinkt man denselben als Liqueur, oder aber man athmet Alkoholdämpfe ein, indem man sich ein mit Alkohol getränktes Tuch vor den Mund hält. — Das specifische Gewicht des Chlors ist, auf Luft = 1 bezogen, = 2,45. Durch Druck und Kälte (4 Atmosphären bei 0°) kann das Chlor zu einer dunkelgelben Flüssigkeit verdichtet werden. — Die Löslichkeit des Chlorgases in Wasser ist von der Temperatur des letzteren abhängig. Wasser von 15° C. vermag etwa 2 Vol. Chlorgas zu lösen, Wasser von 10° C. nimmt etwa 3 Vol. Chlorgas auf. Bei Temperaturen in der Nähe von 0° vereinigt sich das Chlor mit Wasser zu einer krystallisirenden Verbindung, welche Chlorhydrat genannt wird und

die Zusammensetzung $Cl_2 + 10\,H_2O$ besitzt. Auf diesen Umstand ist bei der Bereitung des Chlorwassers in der kalten Jahreszeit wohl zu achten. Man verwechsele Chlorhydrat nicht mit Chloralhydrat!

In chemischer Beziehung ist das Chlor ein kräftiges Oxydationsmittel. Seine oxydirende Wirkung beruht darauf, dass es die Neigung hat, Wasserstoff zu entziehen und mit diesem Salzsäure HCl zu bilden, wobei dann in vielen Fällen Sauerstoff frei wird, welcher direct oxydirend wirken kann. So zersetzt es namentlich im directen Licht das Wasser nach der folgenden Gleichung:



$$\underbrace{Cl_2}_{\text{Chlor.}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser.}} = 2\,HCl + O.$$

Mit den Metallen vereinigt sich das Chlor direct unter Bildung von Salzen (Metallchloriden). Grosse Verwandtschaft hat es unter den Schwermetallen z. B. zu Quecksilber, mit dem es sich schon in der Kälte verbindet. Es ist daher das Quecksilber vor Chlor sorgfältig zu schützen. — Organische Substanzen werden von Chlor zerstört, indem es ihnen Wasserstoff entzieht. Pflanzenfarben, z. B. Lackmus, Indigo u. a., werden gleichfalls zerstört oder gebleicht. Auf diesen Wirkungen des Chlors organischen Körpern gegenüber beruht die Anwendung des Chlors und seiner Präparate zu Desinfectionszwecken und in der Bleicherei. Durch das Chlor werden eben die miasmatischen und färbenden Substanzen zerstört und so Desinfection und Bleichung bewirkt.

Aqua Chlori (Chlorwasser, Liquor Chlori). Unter diesem Namen hat das Arzneibuch eine wässrige Auflösung des Chlorgases von bestimmtem Gehalte recipirt. Man gewinnt es durch Einleiten von reinem, gewaschenem Chlorgas in destillirtes Wasser bis zur Sättigung des letzteren. Wesentlich für die Erlangung eines guten Chlorwassers ist, dass das Chlorgas, bevor es zur Absorption gelangt, in einer Waschflasche gewaschen wird, um etwa übergegangene Salzsäure zurückzuhalten, und dass das mit Chlor zu sättigende Wasser eine geeignete Temperatur besitzt. Am vortheilhaftesten ist, wie aus dem vorher Gesagten hervorgeht, Wasser von 10° C. Bei höheren Temperaturen wird vom Wasser zu wenig Chlor gelöst; das nämliche ist bei Temperaturen um 0° herum der Fall. Bei so niedrigen Temperaturen erfolgt ausserdem noch leicht Ausscheidung des in grünlichen Krystallen krystallisirenden Chlorhydrates $Cl_2 + 10\,H_2O$, welches durch Verstopfung

der Leitungsröhren zu allerlei Unbequemlichkeiten Veranlassung giebt. — Dass die Sättigung des vorgelegten Wassers mit Chlor erfolgt ist, erkennt man daran, dass, wenn man das betreffende Gefäss mit der Hand verschliesst und umschüttelt, diese einen Druck nach aussen erfährt, nicht aber von der Flasche angesogen wird.

Da, wie schon erwähnt wurde, das Wasser durch Chlor in directem Lichte zersetzt wird unter Bildung von Salzsäure und Sauerstoff, so ist das Chlorwasser vor Licht geschützt aufzubewahren. Gutes Chlorwasser muss blaues oder rothes Lackmuspapier, welches man in dasselbe eintaucht, sofort bleichen und in 1000 Theilen nicht weniger als 4 Theile Chlor enthalten.

Ueber die Gehaltsprüfung des Chlorwassers s. Maassanalyse.

Anwendung. Gasförmiges Chlor wird nur selten und dann zu Desinfectionszwecken angewendet. In diesem Falle wird als *Fumigatio Chlori fortior* ein Gemisch von gleichen Theilen Kochsalz und Braunstein mit einer Mischung von 2 Th. Schwefelsäure und 1 Th. Wasser übergossen. Zur *Fumigatio Chlori mitior* versetzt man einen Brei von Chlorkalk und Wasser mit Essig.

Chlorwasser wird äusserlich zum Verbande bei jauchenden Wunden, zum Desinficiren der Hände und Instrumente bei grösseren Operationen, innerlich (10 : 200) bei Dyspepsie und Infectionskrankheiten (Typhus) angewendet. Man verordne es stets *ad vitrum nigrum*.

Reactionen des freien Chlors. Es macht aus Jodkalium Jod frei, bläut daher Jodkaliumstärkekleister. — Es entfärbt Indigolösung schon in der Kälte.

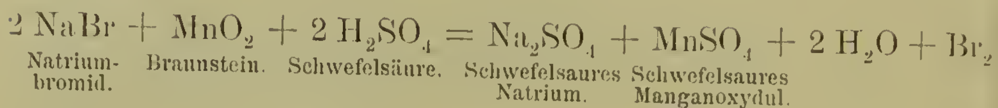
Brom.

Br = 79,7.

Das Brom *(Bromum)* wurde 1826 von *Balard* entdeckt, der ihm auch seinen Namen (von βρῶμος Gestank) gab. In freiem Zustande kommt es in der Natur nicht vor; in der Regel ist es an Kalium, Natrium und Magnesium gebunden. In dieser Form bildet es einen normalen Bestandtheil des Meerwassers; ferner kommt es in vielen Salzquellen und Salinen vor, z. B. in Kreuznach, Kissingen und Stassfurt. Die Stassfurter Werke produciren gegenwärtig so viel Brom, dass beinahe der Gesammtbedarf Deutschlands gedeckt wird.

Die Bromsalze finden sich ihrer leichten Löslichkeit wegen in den letzten Mutterlaugen angereichert, welche man bei der Verarbeitung der Stassfurter Abraumsalze erhält. Zur Gewinnung

des Broms werden die Mutterlaugen zur Trockne eingedampft und der erhaltene Salzrückstand mit Braunstein und Schwefelsäure destillirt.



$$2\,NaBr + MnO_2 + 2\,H_2SO_4 = Na_2SO_4 + MnSO_4 + 2\,H_2O + Br_2$$

Natrium-bromid. Braunstein. Schwefelsäure. Schwefelsaures Natrium. Schwefelsaures Manganoxydul.

Das hierbei dampfförmig entweichende Brom wird in abgekühlten Thonvorlagen verdichtet und aufgefangen. Es ist stets noch mit beträchtlichen Mengen von Chlor verunreinigt, das sich bei der Destillation gleichfalls bilden musste, weil die Mutterlaugen stets noch Chlormetalle enthalten. Um es von dem beigemengten Chlor zu befreien, wird es einer nochmaligen sorgfältigen Rectification aus Glasgefässen unterworfen.

Das Brom ist eine tiefrothbraune Flüssigkeit, deren specifisches Gewicht bei 15° C. = 2,99 (nach dem Arzneibuch 2,9—3,0) ist. In wasserfreiem Zustande erstarrt es bei — 24° C., wasserhaltiges Brom wird schon bei — 7° fest. Es siedet zwischen 58 und 59°, doch verdampft es schon bei mittleren Temperaturen recht beträchtlich. Der Bromdampf ist gelbroth, 80 Mal specifisch schwerer als Wasserstoff und besitzt die nämlichen giftigen und zerstörenden Eigenschaften wie das Chlorgas. — 1 Th. Brom löst sich in 33 Th. Wasser von 15° auf. Eine 0,5procentige wässrige Bromlösung wird bisweilen unter dem Namen *Aqua bromata* verordnet. In Spiritus, Aether, Schwefelkohlenstoff ist es leicht löslich, Chloroform löst es mit dunkelrothgelber Farbe auf.

Bezüglich seiner chemischen Eigenschaften steht das Brom dem Chlor sehr nahe. Es ist gleichfalls ein Oxydationsmittel, wirkt aber nicht so kräftig wie dieses.

Prüfung. In überschüssiger Natronlauge soll sich das Brom klar auflösen. — Abscheidung öliger Tropfen würde eine Verunreinigung durch Bromkohlenstoff oder Bromoform anzeigen. — Wird eine wässrige Bromlösung (1 : 50) mit Eisenpulver bis zur Entfärbung geschüttelt und das Filtrat davon unter Zusatz einer geringen Menge Eisenchlorid mit Chloroform durchschüttelt, so darf letzteres nicht violett gefärbt werden. — Würde Jod anzeigen. — Es bildet sich mit vorhandenem Jod Eisenjodür, welches durch Eisenchlorid zersetzt wird unter Jodabscheidung.

Das Brom wird in der Analyse als Oxydationsmittel benutzt; in der Photographie dient es zur Darstellung lichtempfindlicher Platten. In neuester Zeit wird es als kräftiges und handliches Oxydationsmittel zu Desinfectionszwecken vielfach angewendet.

Besonders zu empfehlen ist für diese Zwecke eine recht practische Form, in der das Brom unter dem Namen „Bromum solidificatum“ in den Handel gebracht wird. Stängelchen aus Infusorienerde sind mit Brom imprägnirt, wodurch die Dispensation desselben ungemein erleichtert wird, seine Wirkung aber ungeschwächt bleibt. Die Aufbewahrung des Broms geschieht in Flaschen mit Glasstopfen, die zweckmässig in Wasser gestellt werden.

Anwendung. Meist nur zu Desinfectionszwecken. Man vertheile Brom auf Sand und lasse es in den betreffenden Räumen verdampfen. Aeusserlich. In sehr starker Verdünnung (1 : 500) bei Diphtherie und bei der Wundbehandlung. Innerlich zu 0,005—0,01 wie Aqua Chlori, erzeugt aber leicht Gastroenteritis. Dispensation *ad vitrum nigrum*. Man gebe unverdünntes Brom nur absolut sicheren und sachverständigen Personen in die Hände.

Reactionen des freien Broms. Brom macht aus Jodkalium Jod frei, es färbt also Jodkaliumstärkekleister blau. — Stärkekleister an sich wird durch Brom orange gefärbt. — Von Schwefelkohlenstoff und von Chloroform wird Brom mit rothgelber Farbe gelöst.

Jod.

J = 126,5.

Dieses Element wurde 1812 von *Courtois* in der Mutterlauge von Soda aufgefunden, die aus der Asche von Seepflanzen gewonnen war. Wegen der veilchenblauen Farbe seines Dampfes erhielt es später den Namen Jod (ἰωειδής veilchenblau).

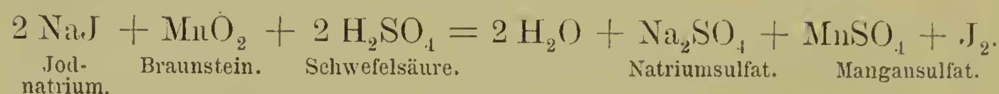
Auch das Jod kommt in der Natur nicht frei, sondern lediglich an Metalle gebunden vor. Die Metallverbindungen, die Jodide, sind sehr verbreitet, kommen aber nirgends in grösserer Menge vor. So finden sich Jodide in manchen Salzquellen und Salzlagern, z. B. in den Quellen von Aachen, Sooden, Weilbach, Tölz, Elster. Ausserdem sind sie ein regelmässiger Bestandtheil des Meerwassers; 300 000 Th. desselben enthalten 1 Th. Jod. Die Gewinnung des Jods direct aus dem Meerwasser würde auf erhebliche technische Schwierigkeiten stossen. Indessen hat ein besonderer Umstand sie wenigstens indirect möglich gemacht.

Die im Meere lebenden Thiere[1]) und Pflanzen, namentlich einige zur Familie der Fucaceen gehörige Algen, halten in ihrem

[1]) Beiläufig sei bemerkt, dass auch im Leberthran geringe Mengen von Jod enthalten sind.

Organismus Jod zurück und reichern es so an, dass z. B. 1000 Th. solcher Fucaceen oder Tange in trockenem Zustande 3—4 Th. Jod enthalten. Diese Tange bilden nun das Ausgangsmaterial zur Jodbereitung in Europa; in Amerika wird Jod aus den Mutterlaugen des Chilisalpeters gewonnen.

Ihre Asche, in Grossbritannien *Kelp*, in der Normandie *Varech* genannt, wird mit Wasser ausgelaugt. Man lässt die Chloride möglichst herauskrystallisiren, dampft die vorzugsweise Jodnatrium enthaltenden Mutterlaugen ein und destillirt den trockenen Rückstand mit Braunstein und Schwefelsäure.



$$2\,NaJ + MnO_2 + 2\,H_2SO_4 = 2\,H_2O + Na_2SO_4 + MnSO_4 + J_2.$$

Das so erhaltene Product kommt als *Jodum anglicum* in den Handel. Es bildet ein feines Krystallmehl, darf jedoch, weil es bis zu 40% an Verunreinigungen enthält, zum Arzneigebrauch niemals verwendet werden. Aus dem Jodum anglicum wird fabrikmässig durch nochmalige, sehr sorgfältige Sublimation das *Jodum resublimatum* gewonnen. Dieses ist die für den medicinischen Gebrauch zugelassene Sorte. Es bildet stahlgraue, rhombische Tafeln mit starkem Metallglanz. Das specifische Gewicht ist = 4,95. Beim Erhitzen schmilzt das Jod erst und verwandelt sich schliesslich in schweren, veilchenblauen Joddampf, den einzuathmen man vermeiden muss. Aber auch schon bei mittleren Temperaturen ist das Jod etwas flüchtig, wenigstens besitzt es einen ganz characteristischen Geruch. — In Wasser ist es nur wenig löslich (1 : 4500), leicht dagegen, und zwar mit brauner Farbe, in einer wässrigen Lösung von Jodkalium. In Alkohol löst es sich mit brauner Farbe (*Tinctura Jodi*), in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform mit violetter Färbung, in Benzol mit purpurrother Färbung auf.

In chemischer Beziehung steht das Jod dem Chlor und Brom sehr nahe, seine chemische Energie ist jedoch geringer als die der genannten beiden Elemente. Daher wird das Jod aus seinen Metallverbindungen sowohl durch Chlor als auch durch Brom in Freiheit gesetzt. Eisenchlorid setzt aus Jodiden Jod, nicht aber aus Bromiden Brom in Freiheit.

Wirkung und **Anwendung.** Jod wirkt reizend und ätzend. Innerlich regt es in kleinen Gaben zunächst den Appetit an, dann erzeugt es Gastroenteritis. Man giebt es als Antisyphiliticum, bei Hypertrophien drüsiger Or-

gane, bei Scrophulose, doch werden die Jodsalze meist besser vertragen. Aeusserlich in alkoholischer Lösung (als Tinctura Jodi) oder in Salbenform als Aetzmittel, bei Hautkrankheiten, Entzündungen der Gelenke, Frostbeulen, bei hypertrophischen Drüsen, zur Entfernung von Entzündungsexsudaten. Ausscheidung erfolgt durch den Urin und durch die Faeces. Grösste Einzelgabe 0,05 g. Grösste Tagesgabe 0,2 g. Antidot ist Stärke. Jodflecken entfernt man von der Haut und aus der Wäsche durch conc. Lösung von Natriumthiosulfat.

Ueber die maassanalytische Prüfung s. Maassanalyse.

Reactionen auf Jod. Es löst sich mit violetter Farbe in Chloroform und in Schwefelkohlenstoff; es färbt schon in sehr geringen Mengen Stärkekleister intensiv blau.

Sauerstoff.

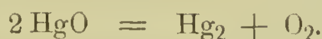
O = 16.

Der Sauerstoff, *Oxygenium*, ist das auf der Erde verbreitetste Element und auch dasjenige, welches in grösster Menge vorkommt. Im freien Zustande ist er ein Bestandtheil der Luft, welche aus ungefähr 21 Vol. % Sauerstoff und 79 Vol. % Stickstoff besteht. In Verbindung mit Wasserstoff bildet der Sauerstoff das Wasser, ausserdem ist er ein Bestandtheil sehr vieler organischer Verbindungen und der meisten Mineralien. Er wurde 1774 von *Priestley* und *Scheele* fast gleichzeitig entdeckt und von *Lavoisier* eingehend studirt.

Seine Darstellung erfolgt durch Erhitzen leicht Sauerstoff abgebender Körper. Als solche sind anzusehen namentlich die Oxyde der edlen Metalle: des Goldes, Silbers, Quecksilbers u. s. w.; ferner die sog. Superoxyde, wie Baryumsuperoxyd BaO_2, Mangansuperoxyd MnO_2 und Chromsäureanhydrid CrO_3.

Die einfachste und gefahrloseste Weise zur Darstellung des Sauerstoffes ist folgende:

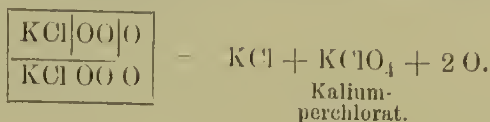
Man erhitzt in einem Kölbchen a von schwer schmelzbarem Glase rothes Quecksilberoxyd HgO. Letzteres zerfällt dabei in metallisches Quecksilber, welches sich bei b sammelt, und in Sauerstoff, der durch das Rohr c entweicht und in dem Cylinder d aufgefangen wird (Fig. 4).



$$2\,HgO = Hg_2 + O_2.$$

Die beste, wenn auch nicht gefahrloseste Methode ist diejenige durch Erhitzen von chlorsaurem Kalium $KClO_3$. — Eine sehr gut gereinigte, trockene Retorte von schwer schmelzbarem Glase wird mit krystallisirtem chlorsaurem Kalium beschickt und dann erhitzt. (Das chlorsaure Kalium muss möglichst rein sein, es darf namentlich keine Kohlenstückchen, Papier-

reste oder Holzsplitter enthalten, da sonst leicht Explosion eintritt.) Sobald das Salz geschmolzen ist, beginnt die Sauerstoffentwickelung, und zwar verläuft der Process in zwei Phasen:

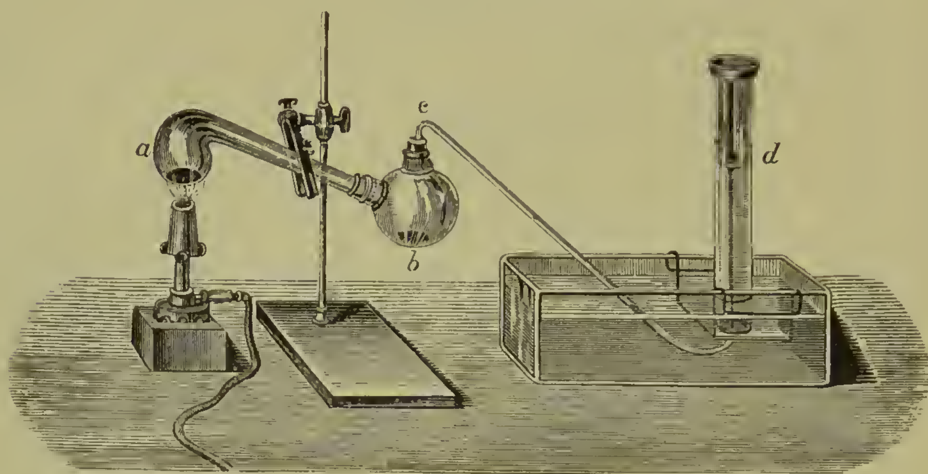


$$\frac{\boxed{KCl|OO|O}}{KCl\ OO\ O} = KCl + KClO_4 + 2\,O.$$

Kalium-perchlorat.

2 Mol. chlorsaures Kalium geben zunächst 2 Atome Sauerstoff ab unter Bildung von Chlorkalium (KCl) und Kaliumperchlorat $KClO_4$. Allmählig wird die Masse breiartig, ein Zeichen, dass die Ueberführung in Perchlorat

Fig. 1.



vollendet ist. Erhitzt man nun weiter, so zerlegt sich das vorhandene Perchlorat unter lebhafter Reaction vollständig in Chlorkalium und Sauerstoff.



$$KCl\ \boxed{OO|OO} = KCl + 2\,O_2.$$

Um die Sauerstoffentwickelung gleichmässig zu gestalten, mischt man dem chlorsauren Kalium zweckmässig etwas Braunstein zu; man hat sich jedoch vorher davon zu überzeugen, dass derselbe keine Schwefelverbindungen, z. B. Schwefelantimon, enthält.

Eigenschaften. Der Sauerstoff ist ein farb- und geruchloses Gas, das im Jahre 1877 von *Raoul Pictet* und *Cailletet* zu einer Flüssigkeit verdichtet wurde. Sein spec. Gewicht auf Luft = 1 bezogen, ist = 1,1056; — 1 Liter Sauerstoff wiegt bei 0° C. und 760 mm Druck 1,4303 g.

In chemischer Hinsicht ist der Sauerstoff ein Oxydationsmittel. Er verbindet sich mit allen Elementen, mit Ausnahme des Fluors. Mit dem Stickstoff vereinigt er sich nur unter dem Einflusse der elektrischen Entladung.

Indessen ist die Verbindungsfähigkeit oder die Energie, mit der die einzelnen Elemente sich mit dem Sauerstoff verbinden, eine sehr verschiedene. Die Leichtmetalle vereinigen sich mit dem Sauerstoff (oxydiren sich) schon bei gewöhnlicher Temperatur, Phosphor bei etwa 40° C.; andere Elemente bedürfen einer viel höheren Temperatur (Entzündungstemperatur).

Bisweilen geht die Vereinigung des reinen Sauerstoffs mit den Elementen unter Feuererscheinung vor sich. Eine glimmende Kohle entzündet sich in reinem Sauerstoff und verbrennt mit glänzendem Licht. Entzündeter Schwefel, der sonst nur spärliches Licht entsendet, giebt im Sauerstoffstrome ein blendendes, bläulich weisses Licht. Phosphor verbrennt mit intensiv weisser Flamme, Eisen mit lebhaftem Funkensprühen.

Mit Wasserstoff gemischt giebt der Sauerstoff ein explosives Gasgemenge, das sog. Knallgas. Am energischsten wirkt ein Gemisch, bestehend aus 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff. Die beim Verbrennen des Knallgases erzeugte Temperatur ist eine sehr hohe. Practische Anwendung hat das Knallgas gefunden bei dem sog. Knallgasgebläse zum Schmelzen des Platins und zur Erzeugung des Drummond'schen Kalklichtes. Letzteres dient sehr häufig als Lichtquelle zu Demonstrationen (Projektionen) und zur Beleuchtung von Körperhöhlen bei Untersuchungen (z. B. des Kehlkopfes) und wird meist mit Hülfe von Leuchtgas und Sauerstoff erzeugt. Vorsicht bei der Handhabung wegen der naheliegenden Explossionsgefahr!

Anwendung. Reiner Sauerstoff findet bisweilen in Form von Inhalationen Anwendung bei Zuständen, welche mit Luftmangel einhergehen, z. B. Asthma; als *Aqua oxygenata* wird bisweilen ein unter 3 bis 4 Atmosphären mit Sauerstoff gesättigtes Wasser verwendet. Bedingung ist, dass der medicinisch verwendete Sauerstoff rein, namentlich frei von Chlorverbindungen ist. Zu den Inhalationen dient meist der Apparat von Galante.

Ozon.



O_3.

Eine allotropische Modification des gewöhnlichen Sauerstoffs ist das Ozon oder der active Sauerstoff. Dasselbe wurde 1840 von *Schönbein* entdeckt; es bildet sich aus dem gewöhnlichen Sauerstoff bei allen langsamen Oxydationen, z. B. beim Stehen von feuchtem Phosphor an der Luft (das Ozon bedingt auch den

eigenthümlichen Geruch des Phosphors), bei der Oxydation der Terpene und Harze in unseren Nadelwäldern, ferner beim Verdunsten von Salzlösungen, z. B. an den Meeresküsten und an den Gradirwerken. In reinem Zustande wurde es noch nicht dargestellt. Gemenge mit einem Gehalte bis zu 6% Ozon werden erhalten, wenn man durch Luft oder Sauerstoff die dunkle, elektrische Entladung leitet.

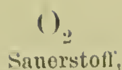
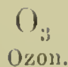
Das Ozon besitzt einen eigenthümlich durchdringenden, an Chlor oder salpetrige Säure erinnernden Geruch (Phosphorgeruch). In chemischer Hinsicht ist es ein viel energischeres Oxydationsmittel als der gewöhnliche Sauerstoff. Phosphor, Schwefel, Arsen und andere Elemente werden durch Ozon schon bei gewöhnlicher Temperatur in ihre bezüglichen Oxyde verwandelt; ebenso werden viele organische Substanzen oxydirt, aus welchem Grunde dem Ozon bedeutende heilkräftige Eigenschaften zugeschrieben werden in der Annahme, dass durch dasselbe miasmatische Organismen zerstört werden. Auf den Ozongehalt der Luft, welcher durch Oxydation des Harzes bezw. durch Verdunsten des Wassers entstehen soll, werden die heilkräftigen Wirkungen der Waldluft, der Seeluft und der Luft in der Nähe der Gradirwerke zurückgeführt.

Reactionen. Das Ozon macht aus Jodkalium Jod frei, färbt also Jodkaliumstärkepapier blau. Einige organische Farblösungen wie Lackmus werden entfärbt, Guajakharztinctur *(Tinct. resinae Guajaci)* wird blau gefärbt.

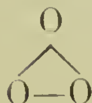
Im Vorhergehenden war erwähnt worden, das Ozon sei eine allotrope Modification des Sauerstoffs. Damit ist gesagt, dass ein und derselbe einfache Stoff, im vorliegenden Falle der Sauerstoff, in verschiedenen Zuständen vorkommen kann. — Stofflich existirt zwischen Sauerstoff und Ozon kein Unterschied, beide bestehen nur aus Sauerstoffatomen; trotzdem aber besitzen sie so verschiedene Eigenschaften.

Die Thatsache nun, dass einige Elemente, wie Sauerstoff, Schwefel, Phosphor, Kohlenstoff und andere, in verschiedenen Zuständen vorkommen, bezeichnen wir mit dem Namen Allotropismus. Wir erklären den Allotropismus durch die Annahme, in den einzelnen Molekülen sei entweder die Anzahl der Atome oder ihre Lagerung zu einander, vielleicht beides zugleich, verschieden.

So drücken wir graphisch die Verschiedenheit des Sauerstoff- und des Ozonmoleküls durch folgende Zeichen aus:

O_2 Sauerstoff, O_3 Ozon.

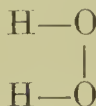



Hervorzuheben ist noch, dass allotropische Zustände sich nur bei Elementen finden, dass wir für ähnliche Verhältnisse bei chemischen Verbindungen diesen Namen nicht gebrauchen.

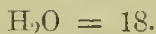
Der therapeutischen Anwendung des Ozon stellt sich dessen leichte Zersetzlichkeit hindernd entgegen. Präparate, welche, wie *Aqua ozonisata*, mit grosser Reklame angepriesen werden, sind nicht sehr vertrauenserweckend, weil, selbst wenn in denselben ursprünglich Ozon enthalten sein sollte, dasselbe in wenigen Tagen in gewöhnlichen Sauerstoff übergehen würde.

Wasserstoff und Sauerstoff.

Mit dem Wasserstoff giebt der Sauerstoff zwei Verbindungen: das Wasser H_2O und das Wasserstoffsuperoxyd H_2O_2.

Wasser. Wasserstoffsuperoxyd.



1. Wasser.

$H_2O = 18.$

Das Wasser entsteht bei sehr vielen chemischen Processen, z. B. bei der Vereinigung der Basen und Säuren zu Salzen, ferner bei der Verbrennung der meisten organischen Substanzen. Direct kann es erhalten werden durch Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff, wie sich dies bei jeder Wasserstoffflamme durch Auffangen der Verbrennungsproducte nachweisen lässt. Es ist auf unserem Planeten sehr reichlich vorhanden und wohl die in grösster Menge vorkommende Verbindung.

Unter gewöhnlichen Verhältnissen ist das Wasser eine farb- und geruchlose Flüssigkeit, in grossen Schichten erscheint es bläulich gefärbt; daher rührt beiläufig die blaue Farbe des Meeres und der tiefen Schweizerseen. Abgesehen von dem flüssigen Aggregatzustande kennen wir es noch im festen als Eis und im dampfförmigen als Wasserdampf. — Kühlen wir Wasser ab, so zieht es sich zusammen, und zwar ist dies der Fall, bis es die Tempe-

ratur + 4° C. erreicht hat. Bei dieser Temperatur besitzt das Wasser seine grösste Dichtigkeit, denn bei weiterer Temperaturerniedrigung dehnt es sich wieder aus. Bei 0° erstarrt es, es krystallisirt, wird zu Eis. Letzteres ist specifisch leichter als Wasser von 4° C., schwimmt also auf diesem. Dieser Umstand ist für unsere klimatischen Verhältnisse von grösster Bedeutung. Wäre nämlich das Umgekehrte der Fall, bildete das Eis nicht die schützende Decke des Wassers, sondern sänke es auf den Boden der Gewässer, so würden in kalten Gegenden die Flüsse und Seen bis zum Grunde gefrieren und die Sonnenwärme würde dann nicht hinreichen, dieselben wieder aufzuthauen, das Klima würde ein arktisches werden.

Beim Erwärmen dehnt sich das Wasser aus; unter einem Drucke von 760 mm siedet es bei 100° C., d. h. es verwandelt sich in Dampf. Aber schon bei mittlerer Temperatur findet eine allmählige Verdampfung des Wassers statt, die wir Verdunsten nennen.

Das in der Natur frei vorkommende Wasser ist niemals rein, sondern stets verunreinigt. Schnee- und Regenwasser enthalten stets salpetrige Säure und Ammoniak, Kohlensäure und Chlornatrium; ausserdem organischen oder organisirten Staub. So verunreinigtes Wasser neigt sehr zur Fäulniss und darf daher nur im Nothfalle (im Kriege, auf Reisen) zur medicinischen Verwendung herangezogen werden.

Die Quell-, Brunnen- und Flusswässer enthalten im Allgemeinen die löslichen Bestandtheile derjenigen geologischen Schichten, über welche sie fliessen. Sie dienen namentlich zum Trink- und zum technischen Gebrauch, und zwar ist zu dem ersteren Zwecke das Quellwasser in allen Fällen vorzuziehen. Grundwasser ist das durch die oberen Erdschichten durchsickernde und über einer undurchlässigen (Thon-)Schicht sich ansammelnde Wasser. Die wesentlichen, im Trinkwasser vorkommenden Bestandtheile sind nachstehende:

Unschädliche.	Bedenkliche.
Kohlensaurer Kalk.	Salpetersaure Salze.
Schwefelsaurer Kalk.	Salpetrigsaure Salze.
Chloride (von Na, Ka, Mg).	Ammoniaksalze.
Sauerstoff.	Schwefelwasserstoff.
Kohlensäure.	Organismen.

Wasser zu Trinkzwecken soll in 100,000 Th. nicht mehr als 50 Th. festen Rückstand enthalten; ausgenommen hiervon sind

natürlich alle medicinischen Zwecken dienende Mineralquellen, obwohl ihr Gehalt an festen Bestandtheilen bisweilen ein vielfach höherer ist.

Ein Gehalt an *kohlensaurem* oder *schwefelsaurem* Kalk im Trinkwasser ist zulässig, falls er gewisse Grenzen (cf. Gesammtrückstand) nicht überschreitet. Für gewisse technische Zwecke aber ist ein solcher Gehalt unangenehm, z. B. zum Waschen, zum Speisen von Dampfkesseln und zum Kochen von Hülsenfrüchten. Der Kalk geht mit der Seife eine unlösliche Verbindung (Kalkseife) ein und bedingt einen Mehrverbrauch an Seife. In den Dampfkesseln setzt er sich als Kesselstein an die Wandungen, und Hülsenfrüchte lassen sich in kalkhaltigem Wasser nicht weich kochen, weil der beim Erhitzen sich ausscheidende Kalk eine Hülle um die Früchte bildet und den Zutritt von Wasser und Wärme verhindert. In der Praxis sucht man diesen Uebelständen durch Zusatz von Soda oder Borax zu begegnen. Stark kalkhaltiges Wasser nennt man *hart*, wenig kalkhaltiges *weich*.

Chloride sind in geringer Menge ebenfalls unbedenklich. In manchen Fällen jedoch können sie durch Infiltration des Inhaltes von Senkgruben in das Wasser hineingelangt sein (es wird nämlich alles dem Organismus zugeführte Kochsalz durch den Urin wieder ausgeschieden) und geben dann mit Berücksichtigung der örtlichen Verhältnisse einen werthvollen Anhalt zur Beurtheilung eines Wassers.

Sauerstoff und *Kohlensäure* sind sehr werthvolle Bestandtheile eines Trinkwassers und verleihen diesem seine belebenden und erquickenden Eigenschaften. Wasser, welchem diese Gase, beispielsweise durch Kochen, entzogen sind, schmeckt fade und unangenehm. An Kohlensäure ungewöhnlich reiche Wässer nennt man Säuerlinge: Selters, Apollinaris, Giesshübel, Bilin, Roisdorf, Johannisbrunnen, Ober-Salzbrunn.

Salpetersäure, *Salpetrigsäure* und *Ammoniak*, bez. deren Salze, machen ein Wasser immer verdächtig, weil sie wahrscheinlich durch Fäulniss stickstoffhaltiger organischer Substanzen (Fäcalmassen) entstanden sind.

Schwefelwasserstoff stammt in den meisten Fällen aus Senkgruben und macht daher ein Wasser stets verdächtig; ausgenommen sind selbstverständlich die medicinischen Zwecken dienenden „Schwefelquellen“.

Organismen sind nicht in allen Fällen gefährlich; als ungefährlich gelten Diatomeen und die grünen Süsswasser-Algen. Immerhin aber können auch diese bei massenhaftem Auftreten mindestens unangenehm werden, wie das Ueberhandnehmen der Alge „Crenothrix" im Berliner Leitungswasser gelehrt hat. Als unbedingt gefährlich sind alle pilzartigen Bacterien anzusehen, welche in neuerer Zeit als Krankheitsüberträger erkannt worden sind, ebenso Infusorien, Amöben und ähnliche, relativ höher organisirte Lebewesen.

Aqua destillata. Zum Arzneigebrauch und zu chemischen Arbeiten wird ein reines, durch Destillation gewonnenes Wasser benutzt, die Aqua destillata.

Durch einfache Destillation des Wassers erreicht man lediglich eine Trennung seiner flüchtigen Bestandtheile von den nichtflüchtigen. Durch die Destillation werden also entfernt bez. zurückgehalten die unorganischen Salze. Dagegen gehen mit in das Wasser über: Ammoniak, Kohlensäure, Salzsäure und salpetrige Säure. Um ein von diesen Stoffen freies destillirtes Wasser zu erhalten, pflegt man bei der Destillation die zuerst übergehenden Antheile zu verwerfen. Noch zweckmässiger macht man nach *Hager* dem zu destillirenden Wasser einen Zusatz von etwas Alaun und phosphorsaurem Natron, wodurch diese Verunreinigungen gebunden und beseitigt werden. Enthält das zu verarbeitende Wasser viel organische Substanzen, so muss ihm ausserdem noch etwas Kaliumpermanganat zugesetzt werden.

Reines destillirtes Wasser muss farblos, geruchlos und geschmacklos sein. Es darf weder durch Silbernitrat (Chlor) noch durch Quecksilberchlorid (Ammoniak) oder durch Kalkwasser (Kohlensäure) getrübt werden. 100 ccm destillirtes Wasser mit 1 ccm verdünnter Schwefelsäure bis zum Sieden erhitzt, hierauf mit 0,3 ccm Kaliumpermanganatlösung 3 Minuten lang gekocht dürfen nicht farblos werden (organische Substanz, salpetrige Säure). — Ein nicht zu kleines Quantum, also etwa 0.5 Liter destillirtes Wasser, darf beim Verdampfen absolut keinen Rückstand hinterlassen. — Das destillirte Wasser ist in sorgfältig geschlossenen Gefässen, niemals in offenen Töpfen oder dergleichen aufzubewahren, da es sehr leicht Verunreinigungen aus der Luft aufnimmt.

Therapeutische Anwendung findet das destillirte Wasser als wichtigstes Lösungsmittel für Salze, Extrakte, Alkaloïdsalze u. s. w. Wenn der Arzt nur *Aqua* verordnet, so hat der Apotheker Aqua destillata abzugeben.

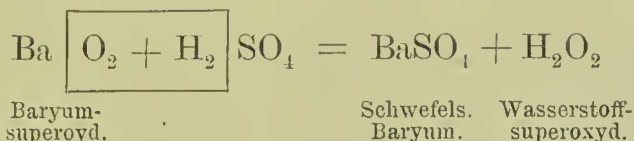
Aqua fontana ist = Quell- oder Brunnenwasser, *Aqua pluvialis* = Regenwasser, doch vermeide der Arzt es grundsätzlich, diese beiden letzteren anzuwenden.

2. Wasserstoffsuperoxyd.



$H_2O_2 = 34.$

Dieser Körper wird dargestellt durch Anrühren von Baryumsuperoxyd mit verdünnter Schwefelsäure.



$$Ba\,\boxed{O_2 + H_2}\,SO_4 = BaSO_4 + H_2O_2$$

Nach beendigter Reaction wird das entstandene schwefelsaure Baryum abfiltrirt und das Filtrat im luftverdünnten Raume eingeengt. Man erhält so das Wasserstoffsuperoxyd in Form eines hellen Sirups. Das Wasserstoffsuperoxyd wirkt im Allgemeinen oxydirend, indem es sich in Wasser und Sauerstoff zerlegt.



$$H_2O_2 = H_2O + O.$$

Organische Farbstoffe (z. B. Lackmus) werden durch dasselbe gebleicht, aus Jodkalium wird Jod frei gemacht. — In der Medicin wird es kaum noch angewendet, dagegen ist es als Cosmeticum im Flor, weil es nämlich die Eigenschaft hat, dunkles Haar schön goldgelb zu färben und die Zähne weiss zu machen.

Reaction. Fügt man zu einer wässrigen Wasserstoffsuperoxydlösung einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure und etwas gelöstes chromsaures Kali und schüttelt dann mit Aether aus, so färbt sich letzterer schön kornblumenblau.

Therapeutische Anwendung findet es auf Grund seiner desinficirenden Eigenschaften bei Gonorrhoë (5 bis 10 : 200).

Die Halogensäuren.

Die Halogene vereinigen sich wie mit Metallen, so auch direct mit dem Wasserstoff. Die so erhaltenen Verbindungen, die Halogenwasserstoffverbindungen, characterisiren sich dadurch, dass ihr Wasserstoff leicht gegen Metalle ersetzt werden kann; es sind also echte Säuren. Ausser diesen Verbindungen leiten sich noch andere, gleichfalls säureartigen Characters von den Halogenen ab, welche neben Wasserstoff noch Sauerstoff enthalten. Während

man die ersteren unter dem Namen der Wasserstoffsäuren der Halogene oder als Halogenwasserstoffsäuren zusammenzufassen pflegt, heissen die letzteren die Sauerstoffsäuren der Halogene oder Halogensauerstoffsäuren.

Fluorwasserstoffsäure, HFl, Acidum hydrofluoricum, erhält man durch Erhitzen von Fluorcalcium mit conc. Schwefelsäure in einer Platinretorte als ein farbloses Gas,



$$CaFl_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2\,FlH$$

Fluorcalcium. Schwefelsäure. Calciumsulfat. Fluorwasserstoffsäure.

welches an der Luft stark raucht und sich in einer Kältemischung zu einer farblosen, sehr flüchtigen Flüssigkeit verdichten lässt, welche bei 19,5 ^{0} siedet und bei —34 ^{0} noch nicht erstarrt. Fluorwasserstoffsäure löst alle Metalle mit Ausnahme von Gold und Platin. Blei wird nur wenig angegriffen. Die wasserfreie Säure greift Glas so gut wie gar nicht an. Sobald sie aber auch nur eine Spur Feuchtigkeit angezogen hat, ist die Einwirkung auf Glas eine sehr energische. Daher muss Fluorwasserstoffsäure in Flaschen von Kautschuk (oder Platin) aufbewahrt werden. Mit Kieselsäure SiO_2 geht Fluorwasserstoffsäure die leichtflüchtige Verbindung Siliciumfluorid $SiFl_4$ ein;



$$SiO_2 + 4\,HFl = 2\,H_2O + SiFl_4$$

aus diesem Grunde benutzt man Fluorwasserstoffsäure in ausgedehntem Maasse zum Glasätzen und in der Mineralanalyse. um vorhandene Kieselsäure einfach zu verflüchtigen.

Die gasförmige Fluorwasserstoffsäure reizt in conc. Form die Athmungsorgane sehr stark und kann unter Umständen tödtlich sein.

Die Salze der Fluorwasserstoffsäure heissen Fluoride; eines der wichtigsten ist das Fluornatrium. Dasselbe wurde 1888 unter dem Namen Salufer als nicht giftiges Antisepticum empfohlen, hat sich aber nicht bewährt.

Therapeutische Verwendung fand die Fluorwasserstoffsäure vorübergehend zu Inhalationen (1 HFl und 25000 Luft) gegen Tuberculose und Diphtherie, doch kann dieses Heilmittel gegenwärtig als abgethan angesehen werden.

Die Säuren des Chlors.

Säuren.		Anhydride.	
H—Cl	Salzsäure.		—
H—O—Cl	Unterchlorige Säure.	Cl—O—Cl	Unterchlorigsäure-Anhydrid.
H—O—O—Cl	Chlorige Säure.	Cl—O—O—O—Cl	Chlorigs. Anhydrid.
H—O—O—O—Cl	Chlorsäure.		—
H—O—O—O—O—Cl	Ueberchlorsäure.		—

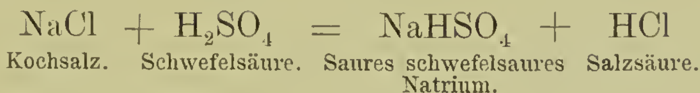
Chlorwasserstoffsäure, HCl, Salzsäure. Kommt in freiem Zustande in einigen vulkanischen Gasen, ferner in mehreren Flüssen in Südamerika und auf Java vor. In geringen Mengen ist sie auch im Magensafte, wahrscheinlich als Pepsinchlorwasserstoff enthalten. In Form von Salzen ist sie weitverbreitet; das bekannteste Salz der Salzsäure, das Kochsalz NaCl, ist über die ganze Erde verbreitet.

Die Salzsäure bildet sich durch directe Vereinigung von Chlor mit Wasserstoff. Ein Gemisch dieser beiden Gase wirkt im Dunklen auf einander nicht ein, sowie es aber dem directen Sonnenlichte ausgesetzt wird, erfolgt die Vereinigung zu Salzsäure unter furchtbarer Explosion. — Salzsäure bildet sich ferner durch Einwirkung von Chlor auf Wasser unter dem Einflusse des directen Lichtes, sie ist daher eine regelmässige Verunreinigung mangelhaft aufbewahrten Chlorwassers.



$$H_2O + Cl_2 = 2\,HCl + O.$$

Darstellung. Practisch wird die Salzsäure stets durch Destillation von Kochsalz mit Schwefelsäure gewonnen. Der in Fig. 5 gezeichnete Kolben a wird mit 6 Th. Kochsalz beschickt; durch das Trichterrohr c lässt man allmählig 11 Th. concentrirter Schwefelsäure zufliessen. Schon in der Kälte beginnt die Entwickelung von Salzsäure, welche man durch allmähliges Erhitzen befördert. Das freiwerdende Salzsäuregas wird, um es von etwa mechanisch übergegangener Schwefelsäure zu reinigen, in der Waschflasche d durch Wasser geleitet. Die Zersetzung des Kochsalzes durch Schwefelsäure lässt sich durch nachstehende Gleichung ausdrücken:



$$NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl$$

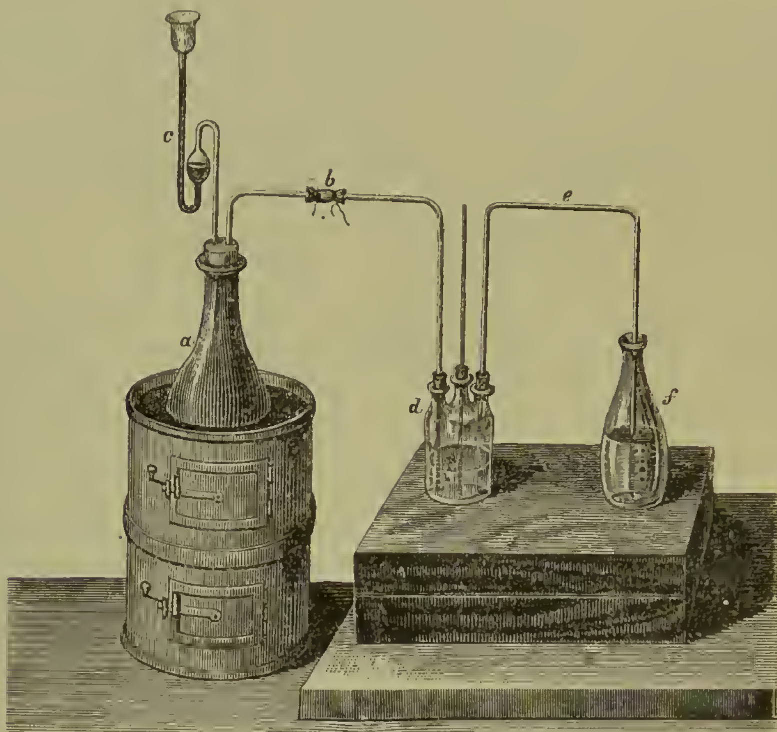
Kochsalz. Schwefelsäure. Saures schwefelsaures Natrium. Salzsäure.

Man wählt absichtlich dieses Verhältniss von 1 Mol. NaCl auf 1 Mol. H_2SO_4, weil dann die Reaction schon bei etwa 130° zu Ende geführt wird, während bei Verwendung von 2 Mol. NaCl und 1 Mol. H_2SO_4 die Reaction erst bei 300 beendet sein würde.

Die wasserfreie Salzsäure oder das Chlorwasserstoffgas ist ein farbloses, stechend riechendes Gas, welches an feuchter Luft, mehr noch in einer Ammoniakatmosphäre weisse Nebel bildet. Durch Druck und Temperaturerniedrigung kann es zu einer Flüssigkeit verdichtet werden, welche bei — 90° erstarrt. Das spec. Gewicht

des Gases ist auf Luft = 1 bezogen = 1,26. In Wasser ist das Salzsäuregas ungemein leicht löslich; 1 Vol. Wasser löst bei mittlerer Temperatur etwa 450 Vol. Will man es daher in Gasform auffangen, so geschieht dies über Quecksilber. Während man theoretisch unter Salzsäure eigentlich nur die gasförmige Verbindung HCl verstehen darf, hat man sich in der Praxis daran gewöhnt, mit dem Namen Salzsäure Lösungen des Salzsäuregases

Fig. 5.



in Wasser zu belegen. Das Trocknen von Salzsäuregas geschieht durch Chlorcalcium oder concentrirte Schwefelsäure.

Acidum hydrochloricum, Acidum muriaticum, reine Salzsäure. Benutzt man zur Darstellung reine Schwefelsäure und reines Kochsalz, so erhält man auch ein reines Salzsäuregas. Nachdem dasselbe eine mit etwas Wasser gefüllte Waschflasche passirt hat, leitet man es zur Absorption in ein Gefäss mit destillirtem Wasser. Da das Salzsäuregas in Wasser sehr leicht löslich ist, so braucht das Zuleitungsrohr nur wenig in das Wasser einzutauchen. Man erreicht dadurch eine sehr vollständige Sättigung des Wassers mit dem Gase, da die gesättigten Antheile, weil spe-

cifisch schwerer, zu Boden sinken, so dass das Zuleitungsrohr immer in die weniger gesättigten Antheile einmündet. — Die Gewinnung der reinen Salzsäure aus der rohen Salzsäure des Handels erfordert einen sehr umständlichen Reinigungsprocess, der sogar in Fabriken nur ausnahmsweise der Darstellung aus reinen Materialien vorgezogen wird.

Das Acidum hydrochloricum des Arzneibuches ist eine farblose, an der Luft rauchende, und mit Ammoniakdämpfen weisse Nebel bildende Flüssigkeit von stark saurem Geschmack. Ihr spec. Gewicht ist = 1,124 und entspricht einem Gehalte von 25 Th. gasförmiger Salzsäure in 100 Th. (sie ist 25procentig). Mit Silbernitrat giebt sie einen weissen, käsigen Niederschlag von Chlorsilber AgCl, welcher in Ammoniak löslich ist. — Beim Erwärmen der Salzsäure mit Mangansuperoxyd (Braunstein) wird Chlor gebildet, welches man daran erkennt, dass es ein feuchtes Lackmuspapier sofort bleicht.

Ihren chemischen Eigenschaften nach ist die Salzsäure eine einbasische Säure. Sie besitzt nur ein H-Atom. Durch Ersetzung desselben mit Metallen entstehen die Salze der Salzsäure; man nennt dieselben Chloride, z. B.:

HCl	$NaCl$	$\overset{II}{Ba}Cl_2$	$\overset{III}{Bi}Cl_3$	$\overset{IV}{Pt}Cl_4$
Salzsäure.	Natrium-chlorid.	Baryum-chlorid.	Wismuth-chlorid.	Platin-chlorid.

Prüfung. Man erkennt: Freies Chlor durch die auf Zusatz von Jodzinkstärke zu der mit 5 Raumtheilen Wasser verdünnten Säure entstehende Blaufärbung von Jodstärke; Metalle durch gefärbte Niederschläge (schwarz = Kupfer oder Blei, gelb = Arsen oder Zinn), die auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser entstehen. Schwefelsäure durch Bildung einer weissen Trübung von Baryumsulfat. Bleibt die Flüssigkeit klar, tritt der weisse Niederschlag aber auf Zusatz von Jodlösung ein, so war schweflige Säure zugegen, welche durch Jod zu Schwefelsäure oxydirt wird; Eisen durch die auf Zusatz von Kaliumferrocyanid sofort entstehende Blaufärbung von Berliner Blau. Arsen durch die auf Zusatz von Zinnchlorür innerhalb einer Stunde auftretende Braunfärbung durch fein vertheiltes metallisches Arsen.

Wirkung und **Anwendung.** Salzsäure wirkt in conc. Zustande ätzend auf Schleimhäute, auch in starker Verdünnung noch gährungs- und fäulnisswidrig. Aeusserlich nur selten als Aetzmittel und zu reizenden Fussbädern. Innerlich in starker Verdünnung (0,5 bis 1,0 : 200), bei abnormen Gährungen im Magen, fieberhaften Infectionskrankheiten etc. Man gebe zum Schutze der Zähne die Säure mit einem Sirup combinirt, oder mit einem schleimigen Vehikel (Decoctum Althaeae), oder lasse die Mixtur mit einem Strohhalm trinken. Antidot bei Vergiftungen: Magnesia usta (nicht kohlensäure Alkalien), Eiweiss, Seife.

Acidum hydrochloricum dilutum, verdünnte Salzsäure, wird durch Mischen von gleichen Theilen Acidum hydrochloricum und Aqua destillata dargestellt. Enthält 12,5 % Salzsäure HCl und hat ein spec. Gewicht von 1,061 bei 15° C.

Acidum hydrochloricum crudum, rohe Salzsäure, wird als Nebenproduct bei der Sodafabrikation nach dem Leblanc'schen Process gewonnen. Ihr spec. Gewicht sollte mindestens 1,158 betragen, was einem Minimalgehalt von etwa 30 % an gasförmiger Salzsäure entspricht. Sie bildet eine klare, oder fast klare, in den meisten Fällen durch Eisenverbindungen gelb gefärbte, an der Luft rauchende Flüssigkeit und enthält als Verunreinigungen neben Eisen in der Regel noch freies Chlor, Thonerde- und Arsenverbindungen, Schwefelsäure und schweflige Säure. Sie darf nur zu äusserlichem Gebrauche und zu technischen Zwecken verwendet werden.

Reactionen der Salzsäure. Sie bildet mit Ammoniakdämpfen weisse Nebel von Chlorammonium. — Beim Erwärmen mit Braunstein entwickelt sie Chlorgas. — Mit Silbernitratlösung giebt sie einen käsigen, weissen Niederschlag von Chlorsilber (AgCl), der in Salpetersäure unlöslich, in Ammoniak aber löslich ist.

Unterchlorigsäureanhydrid, Cl_2O, bildet sich beim Ueberleiten von trockenem Chlorgas über trockenes, gelbes Quecksilberoxyd in der Kälte.

$$HgO + 2\,Cl_2 = HgCl_2 + Cl_2O.$$
Quecksilberchlorid.

Es ist eine braune Flüssigkeit, welche leicht in Chlor und Sauerstoff zerfällt und daher stark oxydirende Eigenschaften besitzt. Für den Mediciner ist sie nur von theoretischem Interesse. — Diesem Anhydrid entspricht das Hydrat:

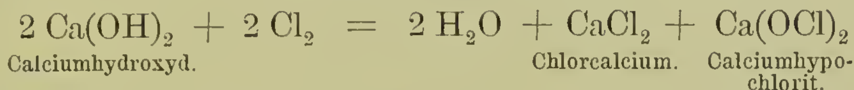
Unterchlorige Säure, $ClOH$. Dieselbe entsteht durch Einleiten von Chlorgas in Wasser, in welchem gelbes Quecksilberoxyd vertheilt ist. Sie ist nur in wässriger Lösung bekannt, leicht zersetzlich und hat stark oxydirende Eigenschaften. Da sie überhaupt nur ein H-Atom besitzt, so ist sie eine einbasische Säure und bildet nur neutrale Salze; dieselben werden Hypochlorite genannt. Für den Mediciner sind besonders interessant die Alkalisalze der unterchlorigen Säure. Dieselben werden dargestellt durch Einleiten von Chlor in die Lösungen der ätzenden Alkalien und zwar in der Kälte, z. B.:

$$2\,NaOH + Cl_2 = NaCl + NaOCl + H_2O$$
Natronhydrat. Chlor. Chlornatrium. Natriumhypochlorit. Wasser.

Das Natriumhypochlorit NaOCl ist der wirksame Bestandtheil des *Eau de Javelle,* das Kaliumhypochlorit KOCl derjenige des *Eau de Labarraque.* Beide lösen Arsenspiegel auf, nicht aber Antimonspiegel!

Von besonderem Interesse ist für Mediciner das Calciumhypochlorit, weil es den wirksamen Bestandtheil des Chlorkalkes bildet.

Chlorkalk, *Calcaria chlorata,* Bleichkalk, wird technisch dargestellt, indem man Chlorgas über gelöschten, pulverförmigen, eisenfreien Kalk bis zur Sättigung leitet. Der so erhaltene Chlorkalk ist indess kein einheitlicher Körper, sondern er enthält neben Calciumhypochlorit stets noch Chlorcalcium und Aetzkalk. Ueber seine Zusammensetzung und den Grund für das Vorhandensein von Aetzkalk gehen die Ansichten sehr auseinander. Am einfachsten erscheint die Annahme, dass die Bildung des Calciumhypochlorites analog derjenigen des Natriumhypochlorites erfolgt:



$$\underset{\text{Calciumhydroxyd.}}{2\,Ca(OH)_2} + 2\,Cl_2 = 2\,H_2O + \underset{\text{Chlorcalcium.}}{CaCl_2} + \underset{\text{Calciumhypochlorit.}}{Ca(OCl)_2}$$

und dass dabei ein Theil des Aetzkalkes von dem gebildeten Chlorkalk mechanisch eingeschlossen wird und auf diese Weise der Reaction entgeht. In dieser Annahme kann man den Chlorkalk als ein mechanisches Gemenge von Calciumhypochlorit, Chlorcalcium und Calciumhydroxyd ansehen und ihm die nachstehende Zusammensetzung zuschreiben:



$$\underset{\text{Calciumhypochlorit.}}{Ca(OCl)_2} + \underset{\text{Chlorcalcium.}}{CaCl_2} + \underset{\text{Calciumhydroxyd.}}{Ca(OH)_2}$$

Der Chlorkalk bildet ein weisses, oder weissliches, trockenes Pulver, welches chlorähnlich riecht. Durch Säuren, schon durch Essigsäure, wird aus ihm Chlor entbunden, doch wird nur dasjenige Chlor in Freiheit gesetzt, welches in Form von unterchlorigsaurem Calcium vorhanden ist, das gleichfalls vorhandene Calciumchlorid liefert mit Säuren kein Chlor.



$$Ca(OCl)_2 + 4\,HCl = 2\,H_2O + CaCl_2 + 2\,Cl_2.$$

Beim Behandeln des Chlorkalkes mit Wasser werden Calciumhypochlorit und Calciumchlorid gelöst, der beigemengte Aetzkalk bleibt ungelöst zurück.

Der Werth des Chlorkalks beruht auf seinem Gehalt an Calciumhypochlorit, da nur dieses mit Säuren Chlor entwickelt; in der Praxis spricht man daher mit Bezug hierauf von wirksamem Chlor des Chlorkalkes und beabsichtigt damit den Unterschied zwischen dem als Calciumhypochlorit und als Calciumchlorid vorhandenen Chlor auszudrücken. Der Chlorkalk des Arzneibuches soll mindestens 25 % wirksames Chlor enthalten.

Ueber die Bestimmung des Chlorkalkes s. Maassanalyse.

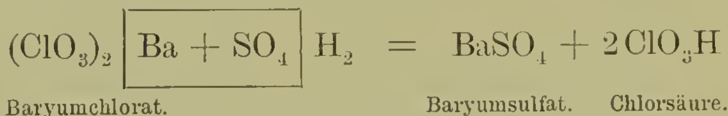
Der Chlorkalk werde an einem trockenen Orte in Gläsern oder Kruken möglichst vor Licht geschützt aufbewahrt. Wässrige Lösungen von Chlorkalk sind stets filtrirt abzugeben, falls der Arzt nicht das Gegentheil ausdrücklich auf dem Recept bemerkt.

Anwendung. Chlorkalk wirkt örtlich adstringirend, ferner desinficirend. Man benutzt ihn äusserlich in filtrirter Lösung (s. v.) 10 : 100 bis 200 zu Verbandwässern bei janchigen Wunden. Sehr ausgedehnt ist seine Anwendung zur Desinfection von Aborten, Zimmern etc. Für je 1 Abort rechnet man ½ bis 1 kg, welche mit Wasser angerührt eingegossen werden. Zur Desinfection von Zimmern stellt man Schalen (Teller, Spucknäpfe) auf, in denen sich mit Essig befeuchteter Chlorkalk (¼ bis ½ kg pro Zimmer) befindet. Zu Desinfectionszwecken lasse man den Chlorkalk im Handverkaufe besorgen.

Chlorigsäureanhydrid, Cl_2O_3, wird erhalten durch Erhitzen eines Gemisches von Kaliumchlorat, $KClO_3$ (Kalium chloricum) und Salpetersäure mit reducirenden Substanzen, z. B. Arsenigsäureanhydrid. Es ist ein gelbgrünes Gas mit stark oxydirenden Eigenschaften. In Wasser löst es sich zu

Chloriger Säure, ClO_2H, auf. Durch Sättigung mit den Alkalien giebt diese Säure Salze, welche Chlorite genannt werden. Beide Verbindungen haben für den Mediciner kein practisches Interesse. Wichtiger ist

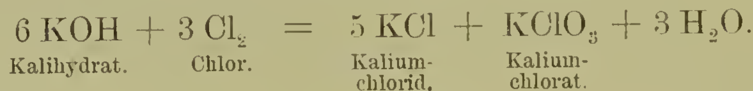
Die **Chlorsäure**, ClO_3H. Sie wird dargestellt durch Umsetzen einer wässrigen Baryumchloratlösung mit Schwefelsäure.



$$(ClO_3)_2\,\boxed{Ba + SO_4}\,H_2 = BaSO_4 + 2\,ClO_3H$$

Baryumchlorat. Baryumsulfat. Chlorsäure.

Diese Säure ist nur in wässriger Lösung bekannt und zersetzt sich beim Erhitzen in Chlor, Sauerstoff und Wasser. Sie bildet eine Reihe von Salzen, welche Chlorate heissen. Die wichtigsten sind diejenigen der Alkalien. Dieselben werden dargestellt durch Einwirkung von Chlorgas auf die Lösungen der ätzenden Alkalien



$$6\,KOH + 3\,Cl_2 = 5\,KCl + KClO_3 + 3\,H_2O.$$

Kalihydrat. Chlor. Kaliumchlorid. Kaliumchlorat.

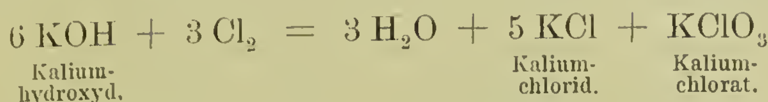
in der Hitze. (In der Kälte bilden sich die Hypochlorite.) Chlorsäure dient neuerdings zum Zerstören der organischen Substanzen in der toxikologischen Analyse, da sie mit Salzsäure Chlor entwickelt, ohne Salzrückstände zu hinterlassen.



$$HClO_3 + 5\,HCl = 3\,Cl_2 + 3\,H_2O.$$

Kaliumchlorat, $KClO_3$. *Kalium chloricum,* chlorsaures Kalium.

ist das practisch wichtigste Salz der Chlorsäure. Es wurde früher dargestellt durch Einleiten von Chlor in *heisse* Kalilauge.



$$6\,KOH + 3\,Cl_2 = 3\,H_2O + 5\,KCl + KClO_3$$

Kalium-hydroxyd. — Kalium-chlorid. — Kalium-chlorat.

Das bei dieser Reaction gleichzeitig gebildete, leicht lösliche Chlorkalium bleibt beim Eindampfen in Lösung, das schwerer lösliche Kaliumchlorat krystallisirt aus.

Das chlorsaure Kalium bildet farblose, trockene, glänzende, luftbeständige Krystallschuppen oder -Tafeln, welche sich in 16 Th. kaltem oder 3 Th. siedendem Wasser, auch in 130 Th. Weingeist auflösen. Die wässrige Lösung reagirt neutral und liefert beim Erhitzen mit Salzsäure reichliche Mengen Chlor, $KClO_3 + 6\,HCl = 3\,H_2O + KCl + 3\,Cl_2$, wobei sie sich grünlichgelb färbt. — Wird ein Gemenge von chlorsaurem Kalium mit Schwefel oder einer Schwefelverbindung (Stib. sulfurat. nigr.) oder einer organischen Substanz (Zucker, Stärke etc.) einem starken Druck oder Schlag ausgesetzt oder mit einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure in Berührung gebracht, so erfolgt Explosion unter Feuererscheinung. — Weinsäure im Ueberschuss einer wässrigen Lösung von chlorsaurem Kalium zugesetzt erzeugt einen weissen Niederschlag von saurem, weinsaurem Kalium.

Prüfung. Man erkennt: *Metalle*, z. B. Blei, Kupfer, durch Auftreten von gefärbten Niederschlägen beim Versetzen der 5procentigen Lösung mit Schwefelwasserstoffwasser. *Calciumverbindungen* durch den auf Zusatz von Ammoniumoxalat entstehenden weissen Niederschlag. *Chlorkalium* (KCl) durch die auf Zusatz von Silbernitrat entstehende Trübung von Chlorsilber. (Man beachte, dass Chlorsäure kein unlösliches Silbersalz giebt.) *Eisen* durch Blaufärbung (Berliner Blau) auf Zusatz von Kaliumferrocyanid. *Salpetersaure Salze*, z. B. Kalisalpeter durch Erwärmen von 1 g des Salzes mit 5 ccm Natronlauge, 0,5 g Zinkfeile und 0,5 g Eisenpulver. Es darf ein Geruch nach Ammoniak nicht auftreten. Die vorhandene Salpetersäure wird durch den im statu nascendi entwickelten Wasserstoff zu Ammoniak reducirt.

Bei dem Umgehen mit chlorsaurem Kalium und chlorsauren Salzen überhaupt ist *grösste Vorsicht* geboten! Diese geben an leicht oxydirbare Substanzen leicht Sauerstoff ab, in der Regel unter furchtbaren Explosionen. Körper, welche mit chlorsauren Salzen explodiren können, sind namentlich: *Schwefel* und *Schwefelverbindungen*, *Phosphor*, *Kohle* und die meisten organischen Verbindungen, z. B. *Cellulose*, *Zucker*, *Stärke*. Der Arzt

vermeide daher, chlorsaures Kalium mit einer dieser Substanzen zusammen in Pulverform zu verordnen!

Abgesehen von seiner medicinischen Verwendung wird das chlorsaure Kalium in der Analyse in Verbindung mit Salzsäure zur Erzeugung von Chlor benutzt. Die grössten Mengen aber werden zu pyrotechnischen Zwecken und zur Zündholzfabrikation verwendet.

Wirkung und **Anwendung**. Chlorsaures Kali zeigt neben der Kaliwirkung auch noch antiseptische Wirkung. Man giebt es äusserlich (5 : 200) bei verschiedenen entzündlichen Processen der Mundschleimhaut als Mund- oder Gurgelwasser, besonders bei mercurieller Stomatitis; innerlich bei Diphtherie, Blasencatarrh. Die Ausscheidung erfolgt theils durch den Urin, theils durch den Speichel. Grosse Gaben können tödtlich wirken (bei Intoxicationen enthält das Blut Methämoglobin), daher sollte der Arzt chlorsaures Kalium dem Patienten niemals in Substanz in die Hände geben. Der Arzt vermeide es, chlorsaures Kalium mit Schwefel und Schwefelverbindungen oder organischen Stoffen combinirt in Pulverform zu verordnen!

Ueberchlorsäure, ClO_4H, Perchlorsäure bietet nur theoretisches Interesse; sie wird durch Zersetzung des Baryumperchlorates mit Schwefelsäure gewonnen.

Das Kaliumsalz (Kaliumperchlorat $KClO_4$) entsteht beim Erhitzen von chlorsaurem Kalium, s. Sauerstoff.

Die Säuren des Broms.

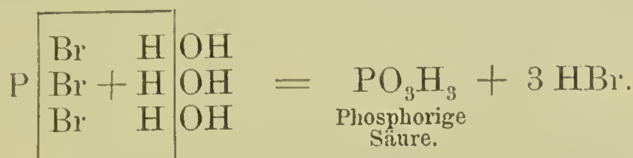
Das Brom bildet nachstehende Säuren:

BrH Bromwasserstoffsäure.
BrO_3H Bromsäure.
BrO_4H Ueberbromsäure.

Die Anhydride der Sauerstoffsäuren, sowie die der unterchlorigen und chlorigen Säure entsprechenden Verbindungen sind nicht bekannt.

Bromwasserstoffsäure, BrH, *Acidum hydrobromicum*. Sie kommt in der Natur nur an Metalle gebunden, z. B. als Brommagnesium $MgBr_2$ und Bromnatrium $NaBr$ im Meerwasser vor. Die directe Vereinigung von Brom und Wasserstoff gelingt erst bei Rothglühhitze (vergl. Chlorwasserstoff). Dargestellt wird der Bromwasserstoff durch Einwirkung von Wasser auf Dreifach-Bromphosphor PBr_3. In der Praxis wendet man nicht fertig gebildeten PBr_3 an.

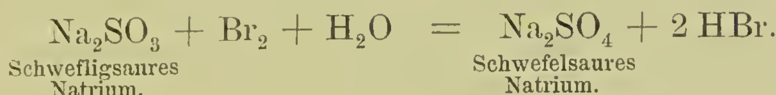
sondern lässt auf feuchten, amorphen Phosphor Bromdämpfe einwirken. Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:



$$P \begin{array}{|l|l} Br + H & OH \\ Br + H & OH \\ Br + H & OH \end{array} = PO_3H_3 + 3\,HBr.$$

Phosphorige Säure.

Auch durch Erwärmen eines Gemenges von 6 Th. schwefligsaurem Natrium, 3 Th. Brom und 1 Th. Wasser wird Bromwasserstoff erhalten.



$$Na_2SO_3 + Br_2 + H_2O = Na_2SO_4 + 2\,HBr.$$

Schwefligsaures Natrium. Schwefelsaures Natrium.

Der Bromwasserstoff ist ein farbloses, an der Luft stark rauchendes Gas, welches sich in Wasser leicht löst. Eine gesättigte wässrige Lösung hat das spec. Gew. 1,78 und enthält 82 % BrH. In chemischer Beziehung dem Chlorwasserstoff sehr ähnlich, ist er weniger beständig als letztere Verbindung und zersetzt sich leicht, besonders unter dem Einflusse des Lichtes, unter Abscheidung von freiem Brom.

Er ist eine einbasische Säure und bildet nur eine Reihe von Salzen, nämlich neutrale; dieselben werden Bromide genannt. Das für Mediciner wichtigste ist das Kaliumbromid, KBr, oder Kalium bromatum.

Wirkung und Anwendung. Wirkt in conc. Zustande ätzend, wird daher äusserlich als Aetzmittel angewendet; innerlich wird sie in sehr starker Verdünnung wie Bromalkalimetalle angewendet, s. Kal. bromat. Die medicinisch anzuwendende Säure „*Acidum hydrobromicum*“ enthält 10 % HBr und hat ein spec. Gewicht von 1,077.

Kaliumbromid, KBr, *Kalium bromatum,* Bromkalium. Darstellung. In 7 Th. Kalilauge von 1,333 sp. Gew. werden 3 Th. Brom oder so viel eingetragen, dass die Flüssigkeit schwach gelb gefärbt ist. Man erhält durch diese Operation eine Lösung von Bromkalium KBr und bromsaurem Kalium $KBrO_3$.



$$6\,KOH + 3\,Br_2 = KBrO_3 + 5\,KBr$$

Kalihydrat. Bromsaures Kalium. Brom-Kalium.

Um das gebildete bromsaure Kalium in Bromkalium zu verwandeln, dampft man zur Trockne, setzt 1/8 Th. Kohlepulver (*Carbo*

pulv.) hinzu, glüht das Gemisch in einem bedeckten Tiegel, zieht es nach dem Erkalten mit Wasser aus und lässt krystallisiren.



$$KBrO_3 + 3\,C = 3\,CO + KBr$$

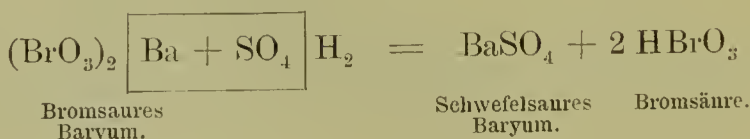
Bromsaures Kalium. — Kohlenoxyd. — Bromkalium.

Das Bromkalium bildet farblose, glänzende, luftbeständige, nicht feuchte, würfelige Krystalle, welche in 2 Th. Wasser oder in 200 Th. Spiritus löslich sind. Wird die wässrige Lösung mit einer kleinen Menge Chlorwasser versetzt und hierauf mit Aether oder Chloroform ausgeschüttelt, so färben sich diese Lösungsmittel durch ausgeschiedenes Brom rothgelb. — Auf Zusatz eines Ueberschusses von Weinsäure entsteht in der wässrigen Lösung nach einiger Zeit ein weisser, krystallinischer Niederschlag von saurem weinsaurem Kalium.

Prüfung. Man erkennt: Natriumverbindungen durch die beim Erhitzen einer kleinen Probe am Platindraht auftretende Gelbfärbung (Natriumflamme = gelb, Kaliumflamme = violett). Kaliumcarbonat durch Violett-Blaufärbung von feuchtem rothen Lackmuspapier. Bromsaures Kalium ($KBrO_3$) durch die Gelbfärbung beim Anfeuchten mit verdünnter Schwefelsäure $BrO_3H + 5\,HBr = 3\,H_2O + 3\,Br_2$. Metalle, z. B. Blei, durch Dunkelfärbung der 5procentigen Lösung auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser. Schwefelsäure durch Bildung von weissem unlöslichen Baryumsulfat, wenn zu der nämlichen Lösung Baryumnitrat zugefügt wird. Jodkalium durch die Blaufärbung, welche auf Zusatz von Eisenchlorid und Stärkelösung eintritt. Eisen durch Bildung von Berliner Blau auf Zusatz von Kaliumferrocyanid. Ueber Gehaltsbestimmung s. Maassanalyse.

Wirkung und **Anwendung**. Besitzt die Wirkung des Kaliums und des Broms, bezw. der Bromwasserstoffsäure. Setzt die Sensibilität und Reflexerregbarkeit herab. Wird äusserlich nur selten angewendet; innerlich bei Krämpfen der Kinder, Chorea, Asthma, Keuchhusten, nervöser Schlaflosigkeit. (Das Erlenmeyer'sche Bromwasser [besser Bromsalzwasser] ist eine Auflösung von Bromkalium, Bromnatrium und Bromammonium in kohlensaurem Wasser.) Wird gut vertragen. Ausscheidung erfolgt durch den Urin. Nach längerem Gebrauch medicinaler Gaben kommt es zu chronischer Intoxication (Bromismus).

Bromsäure, BrO_3H, *Acidum bromicum*, ist nur in wässriger Lösung bekannt und wird durch Zersetzen von bromsaurem Baryum mit Schwefelsäure erhalten.



$$(BrO_3)_2\,\boxed{Ba + SO_4}\,H_2 = BaSO_4 + 2\,HBrO_3$$

Bromsaures Baryum. — Schwefelsaures Baryum. — Bromsäure.

Die Alkalisalze dieser Säure werden erhalten durch Eintragen von Brom in heisse Lösungen der ätzenden Alkalien. Die Salze werden Bromate genannt. Sehr wichtig ist die Eigenschaft der freien Bromsäure, mit freier Bromwasserstoffsäure freies Brom zu geben.



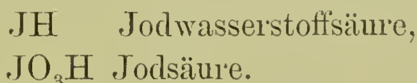
$$5\,HBr + HBrO_3 = 3\,H_2O + 3\,Br_2.$$

Mischungen von Salzen der Bromsäure mit denen der Bromwasserstoffsäure wirken nicht auf einander ein, die Lösungen bleiben ungefärbt; setzt man aber durch Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure beide Säuren in Freiheit, so bilden sie sofort freies Brom. Auf diesem Umstand beruht die Prüfung der Bromide (KBr, $NaBr$, NH_4Br) auf einen Gehalt an bromsauren Salzen.

Ueberbromsäure, BrO_4H, hat für Mediciner kein practisches Interesse.

Die Säuren des Jods.

Vom Jod kennen wir nur zwei gut characterisirte Säuren: die Jodwasserstoffsäure und die Jodsäure.

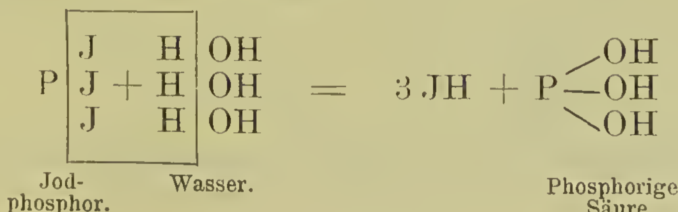


JH Jodwasserstoffsäure,
JO_3H Jodsäure.

Die Zwischenglieder, sowie die Anhydride der Sauerstoffsäuren sind zum Theil nur wenig, zum Theil gar nicht bekannt.

Jodwasserstoffsäure, JH, *Acidum hydrojodicum.* Die directe Vereinigung mit Wasserstoff erfolgt beim Jod viel schwieriger als beim Brom oder Chlor und zwar erst, wenn Jod und Wasserstoff dampfförmig über glühenden Platinschwamm geleitet werden. Wir sehen also, dass die Affinität der Halogene zum Wasserstoff mit steigendem Atomgewicht abnimmt. Chlor 35,5 vereinigt sich am leichtesten mit Wasserstoff; Brom 79,7 schon schwieriger und Jod 126,5 nur unter sehr erschwerten Verhältnissen.

Practisch dargestellt wird die Jodwasserstoffsäure durch Einwirkung von Wasser auf Jodphosphor.



Man erwärmt ein Gemenge von 1 Th. amorphem Phosphor, 20 Th. Jod und 15 Th. Wasser. Dabei bilden Phosphor und Jod erst Jodphosphor, welcher dann durch das Wasser im Sinne obiger Gleichung zersetzt wird; der Jodwasserstoff entweicht gasförmig und kann in Wasser aufgefangen werden.

Eine wässrige Lösung von JH ist auch leicht zu erhalten durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Wasser, welches Jod suspendirt enthält.



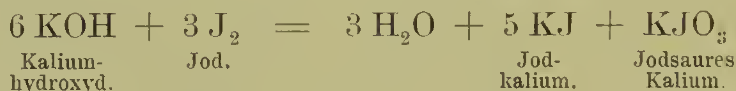
$$S\,\boxed{H_2 + J_2} = 2\,HJ + S.$$

Die vom abgeschiedenen Schwefel abfiltrirte Lösung muss destillirt werden; die ursprünglich farblose Lösung färbt sich durch Ausscheidung von freiem Jod bald braun.

Wirkung und **Anwendung.** Jodwasserstoffsäure wirkt nach der Resorption wie die Jodalkalien, ist aber wegen seiner leichten Zersetzlichkeit ein unzweckmässiges Präparat.

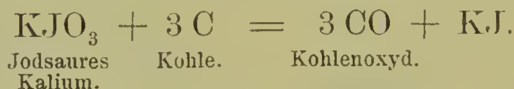
Als einbasische Säure bildet sie nur eine Reihe von Salzen, nämlich neutrale; dieselben werden Jodide genannt. Das für uns wichtigste ist das Kaliumjodid, KJ = Kalium jodatum.

Kaliumjodid, KJ, *Kalium jodatum,* Jodkalium. Darstellung. In heisse Kalilauge von 1,333 spec. Gew. wird so viel Jod eingetragen, dass die Flüssigkeit hellgelb gefärbt ist. Hierauf setzt man 1/10 vom Gewichte des Jods an Holzkohlenpulver zu, dampft zur Trockne, glüht den Rückstand in einem bedeckten Tiegel, zieht mit Wasser aus und lässt krystallisiren. Der Process verläuft in zwei Phasen. Das Jod löst sich in heisser Kalilauge auf unter Bildung von Jodkalium und jodsaurem Kalium.



$$\underset{\text{Kaliumhydroxyd.}}{6\,KOH} + \underset{\text{Jod.}}{3\,J_2} = 3\,H_2O + \underset{\text{Jodkalium.}}{5\,KJ} + \underset{\text{Jodsaures Kalium.}}{KJO_3}$$

Durch das Glühen mit Kohle wird das jodsaure Kalium zu Jodkalium reducirt; der Glührückstand wird mit Wasser ausgelaugt, die filtrirte Lösung liefert beim Eindampfen das Jodkalium.



$$\underset{\text{Jodsaures Kalium.}}{KJO_3} + \underset{\text{Kohle.}}{3\,C} = \underset{\text{Kohlenoxyd.}}{3\,CO} + KJ.$$

Das Jodkalium bildet farblose, luftbeständige, nicht feuchte, würfelige Krystalle von salzig bitterem Geschmack. Es löst sich

in 0,75 Th. Wasser oder in 12 Th. Weingeist. Wird die mit etwas Chlorwasser versetzte wässrige Lösung mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff durchschüttelt, so färben sich diese Lösungsmittel durch Aufnahme von freiem Jod violett. Ein Zusatz von Weinsäure im Ueberschuss bringt in der wässrigen Lösung einen weissen, krystallinischen Niederschlag von saurem weinsaurem Kalium hervor.

Prüfung. Man erkennt: Natriumsalze durch die Gelbfärbung der Flamme beim Erhitzen am Platindraht. Kaliumcarbonat durch Violettfärbung von feuchtem rothen Lackmuspapier. Metalle durch Dunkelfärbung der 5procentigen wässrigen Lösung auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser. Schwefelsäure durch weissen Niederschlag von Baryumsulfat auf Zusatz von Baryumnitrat. Cyanverbindungen durch Bildung von Berliner Blau, wenn die Lösung mit 1 Körnchen Ferrosulfat, und 1 Tropfen Eisenchlorid nach Zusatz von Natronlauge erwärmt und nach dem Erkalten mit Salzsäure angesäuert wird. Jodsaures Kalium an der Bildung von blauer Jodstärke auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu der mit ausgekochtem Wasser bereiteten Lösung ($JO_3H + 5\,HJ = 3\,H_2O + 3\,J_2$). Eisen durch Bildung von Berliner Blau auf Zusatz von Kaliumferrocyanid. Kalisalpeter durch Entwickelung von Ammoniak beim Kochen mit Natronlauge unter Zusatz von etwas Zinkfeile und Eisenpulver. — Werden 0,2 g Jodkalium in 2 ccm Salmiakgeist gelöst und unter Umschütteln mit 13 ccm der volum. Silbernitratlösung versetzt, so darf das Filtrat nach Uebersättigung mit Salpetersäure innerhalb 10 Minuten nur soweit getrübt werden, dass es noch durchsichtig erscheint (Chloride; beruht darauf, dass Jodsilber in Ammoniak so gut wie unlöslich ist, während Chlorsilber sich darin sehr leicht löst, beim Ansäuern mit Salpetersäure aber wieder ausfällt). Ferner darf das Filtrat nicht dunkel gefärbt erscheinen (würde Natriumthiosulfat durch Bildung von braunem Schwefelsilber Ag_2S anzeigen). Das Natriumthiosulfat wird dem Jodkalium zugesetzt, um ihm ein rein weisses Aussehen zu erhalten.

Wirkung und **Anwendung.** Medicinale Gaben von Jodkalium, überhaupt Jodalkalien zeigen die entfernte Jodwirkung, werden aber wegen des nicht vorhandenen Reizes besser vertragen als freies Jod. Von den Schleimhäuten aus erfolgt Resorption, wahrscheinlich auch von der unverletzten Haut. Daher äusserlich (als *Ungt. Kalii jodati*) zur Resorption von Drüsengeschwülsten; innerlich in allen Fällen, wo Jodwirkung indicirt ist (Lues, Scrophulose, Gelenkrheumatismus etc.). Wird gut vertragen, doch tritt bei längerer Anwendung chronische Intoxication (Jodismus) ein.

Analog dem Kaliumjodid wird das Natriumjodid, NaJ = Natrium jodatum, durch Auflösen von Jod in heisser Natronlauge u. s. w. dargestellt. Das Ammoniumjodid, NH_4J = Ammon. jodatum, erhält man durch Neutralisation von Ammoniak mit wässriger Jodwasserstoffsäure und nachheriges Eindampfen.

Reactionen auf Jodwasserstoffsäure und ihre Salze. Chlor und Brom machen aus den Salzen Jod frei; Silbernitrat giebt einen gelben Niederschlag von AgJ, welcher sowohl in Salpetersäure als in Ammoniak unlöslich ist. Bleisalze geben einen goldgelben Niederschlag von Bleijodid, PbJ_2.

Jodsäure, JO_3H, *Acidum jodicum*, bildet farblose Tafeln und wird durch Oxydation von Jod mittels Salpetersäure erhalten. Die Salze werden Jodate genannt, die Alkalisalze bilden sich beim Auflösen von Jod in heissen ätzenden Alkalien (siehe Jodkalium).



$$6\,KOH + 3\,J_2 = 5\,KJ + KJO_3$$

Kalium-hydroxyd. Jod. Jod-kalium. Jodsaures Kalium.

Wichtig für uns ist das Kaliumjodat, *Kalium jodicum*, KJO_3, als Verunreinigung des Jodkaliums. Durch Glühen mit Kohle gehen die Jodate in die Jodide über; s. bei Jodkalium S. 70.

Die freie Jodsäure giebt mit freier Jodwasserstoffsäure freies Jod,



$$JO_3H + 5\,HJ = 3\,H_2O + 3\,J_2$$

Jodsäure. Jodwasserstoff. Jod.

und zwar ist diese Reaction die Erklärung dafür, dass eine jodsaures Kalium enthaltende farblose Jodkaliumlösung beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure sich braun färbt, weil die Schwefelsäure eben die Jodsäure wie die Jodwasserstoffsäure aus ihren Salzen in Freiheit setzt, welche dann in der durch die gegebene Formel erläuterten Weise auf einander einwirken.

Schwefel.

S = 32.

Der Schwefel (*Sulfur*) kommt in gediegenem Zustande in manchen vulkanischen Gegenden vor. Hauptfundorte sind in Europa Italien, namentlich Sicilien. — Viel häufiger aber wird er in Form von Verbindungen und zwar in Form von Schwefelmetallen und von schwefelsauren Salzen gefunden. Die natürlich vorkommenden Schwefelmetalle führen die Namen Glanze, Kiese oder Blenden. Die wichtigsten von ihnen sind: Eisenkies FeS_2, Bleiglanz PbS und Zinkblende ZnS. Von den natürlich vorkommenden schwefelsauren Salzen sind hervorzuheben Gips $CaSO_4 + 2\,H_2O$, Schwerspath $BaSO_4$ und Eisenvitriol $FeSO_4 + 7\,H_2O$. Ausserdem ist der Schwefel ein Bestandtheil

vieler organischer Verbindungen, z. B. des ätherischen Senföles, der Galle und aller Eiweisssubstanzen.

Der grösste Theil des verbrauchten Schwefels stammt aus Italien, bezw. Sicilien. Bis vor Kurzem wurde er dort in der Weise gewonnen, dass man den Rohschwefel, welcher früher in den Apotheken als *Sulfur caballinum* oder *griseum* vorräthig war, zu grossen Haufen aufschichtete, dieselben mit Erde oder Schlacken bedeckte und dann in Brand steckte. Der Luftzutritt wurde so regulirt, dass nur ein Theil des Schwefels verbrannte, während die Hauptmenge in geschmolzenem Zustande in tiefergelegene Gruben abgeleitet wurde und dort erstarrte. — Gegenwärtig hat man dieses Verfahren zum Theil verlassen und gewinnt den Schwefel durch Destillation des Rohschwefels aus eisernen Retorten. —

Aus Italien gelangt der Schwefel meist in Form von würfelförmigen Blöcken nach Marseille und wird von dort entweder als Blockschwefel oder Stangenschwefel, oder, nachdem er zuvor einer Sublimation unterworfen wurde, als Schwefelblumen in den Handel gebracht.

In neuerer Zeit werden übrigens auch in Deutschland erhebliche Mengen von Schwefel theils durch Destillation von Schwefelerzen, theils aus den Rückständen der Sodafabrikation nach dem Leblanc'schen Process gewonnen.

Der Schwefel tritt in drei allotropischen Modificationen, nämlich als octaëdrischer, prismatischer und amorpher Schwefel auf:

1) Der octaëdrische, auch rhombische oder gewöhnliche Schwefel, ist diejenige Modification, in welcher er in der Natur vorkommt. Sie wird künstlich erhalten beim Krystallisiren des Schwefels aus einer Lösung in Schwefelkohlenstoff. Sie bildet durchsichtige, gelbe Octaëder und characterisirt sich durch ihre Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff. Sie ist ausserdem die beständigste der drei Modificationen.

Der Schwefel schmilzt bei 113° C. zu einer gelben, beweglichen Flüssigkeit; bei weiterem Erhitzen wird dieselbe dicker, bei 250° C. lässt sie sich nicht mehr giessen. Ueber 300° C. hinaus wird der Schwefel wieder dünnflüssig, bei 440° C. siedet er und verwandelt sich in orangegelben Schwefeldampf.

2) Der prismatische oder monoklinische Schwefel. Zu seiner Darstellung schmilzt man eine Quantität Schwefel und lässt an der Luft rasch erkalten. Sobald sich an der Oberfläche eine feste Decke gebildet hat, stösst man diese durch und giesst den noch flüssigen Schwefel ab. Der feste Rückstand besteht aus einem Haufwerk von prismatischen Schwefelkrystallen. Diese Modification ist wenig beständig. Nach einigen Tagen schon zerfallen

die prismatischen Krystalle in ein krystallinisches Pulver, welches sich unter dem Microscop aus kleinen Octaëdern bestehend erweist. In Schwefelkohlenstoff ist der prismatische Schwefel zwar löslich, beim Verdunsten der Lösung aber krystallisirt octaëdrischer Schwefel aus. Es geht daher der prismatische Schwefel freiwillig wieder in octaëdrischen über.

3) Der amorphe oder plastische Schwefel. Wird Schwefel über seinen Schmelzpunkt hinaus, etwa auf 230° erhitzt und dann in dünnem Strahle in kaltes Wasser gegossen, so erhält man diese Modification in gelben durchscheinenden, zähen Massen, die sich in Schwefelkohlenstoff nicht auflösen. Nach einigen Tagen zerfällt auch diese Modification in kleine Krystalle von octaëdrischem Schwefel.

Sulfur in baculis, Stangenschwefel, wird durch Ausgiessen des geschmolzenen Blockschwefels in eiserne Formen gewonnen und ist die im Kleinhandel beliebteste Form des Schwefels. Die Grosstechnik verbraucht meist den Blockschwefel (*Soufre en bloc*).

Sulfur sublimatum, Schwefelblumen, Flores Sulfuris, werden durch Sublimation des Blockschwefels erhalten. Sie bilden ein citronengelbes, fast geruchloses Pulver, welches aus kleinen octaëdrischen Krystallen besteht. Da der sublimirte Schwefel stets etwas amorphen Schwefel enthält, so löst er sich nicht vollkommen in Schwefelkohlenstoff auf. Von weiteren Verunreinigungen dieser Schwefelsorte seien erwähnt: Arsenverbindungen und Schwefelsäure. Letztere rührt daher, dass bei der Sublimation des Schwefels der Sauerstoff nicht ganz ausgeschlossen werden kann und daher einen kleinen Theil des Schwefels zu schwefliger Säure oxydirt, aus welcher sich dann im weiteren Verlauf Schwefelsäure bildet. Wegen ihres Gehaltes an Arsen ist diese Sorte vom inneren Gebrauch für Menschen ausgeschlossen (für die Veterinärpraxis darf sie verwendet werden); wegen des Gehaltes an Schwefelsäure darf sie niemals zu Mischungen mit chlorsaurem Kalium, z. B. für Feuerwerkszwecke, benutzt werden, da leicht freiwillige Entzündungen solcher Mischungen eintreten.

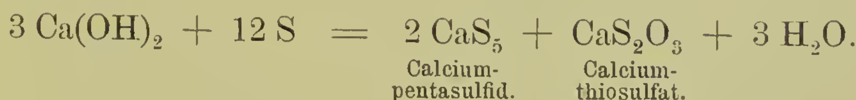
Prüfung. Die rohen Schwefelblumen dürfen beim Verbrennen höchstens 1 % feuerbeständigen Rückstand hinterlassen.

Sulfur depuratum, gereinigter Schwefel, wird aus den rohen Schwefelblumen durch ein Reinigungsverfahren, welches die Entfernung der Schwefelsäure und des Schwefelarsens bezweckt, dargestellt. Darstellung. 10 Th. vorher gesiebter Schwefelblumen werden mit 7 Th. Wasser und 1 Th. Ammoniakflüssigkeit angerührt und unter öfterem Umrühren einen Tag lang stehen gelassen. Man

bringt die Mischung hierauf in einen Spitzbeutel, wäscht den Schwefel gut aus, trocknet ihn schliesslich, in dünnen Schichten ausgebreitet, bei 40—50° möglichst rasch und schlägt ihn endlich nochmals durch ein Sieb. — Er bildet ein hellgelbes, trocknes Pulver, welches weder Geruch noch Geschmack besitzt. Der gereinigte Schwefel ist stets ganz trocken und in möglichst gut verschlossenen Gläsern, nicht etwa in Krucken oder Beuteln aufzubewahren, da er in Berührung mit Luft und Feuchtigkeit sich leicht wieder oxydirt und dann kleine Mengen Schwefelsäure enthält.

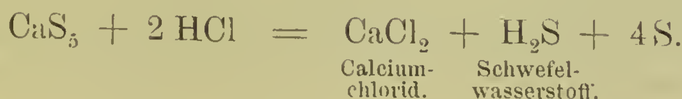
Prüfung. Man erkennt: Thon, Sand, Gips in dem mehr als 1% betragenden Rückstande beim Verbrennen. Freie Schwefelsäure durch die Röthung von feuchtem blauen Lackmuspapier. Arsen: man digerire 1 Th. Schwefel mit 20 Th. Ammoniakflüssigkeit und säure das Filtrat mit Salzsäure an. Es darf Gelbfärbung sich nicht zeigen, auch nicht nach Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser (Schwefelarsen As_2S_3 ist in Ammoniak löslich und wird aus dieser Lösung durch Salzsäure wieder ausgeschieden; Schwefel ist in Ammoniak unlöslich).

Sulfur praecipitatum, Schwefelmilch, Lac sulfuris. Die Darstellung dieses Präparates beruht auf der Fähigkeit des Schwefels, mit Alkalien Polysulfide zu bilden, welche durch Säuren unter Abscheidung von Schwefel und Schwefelwasserstoff zersetzt werden. Darstellung. 500 Th. gebrannter Kalk werden mit 300 Th. Wasser gelöscht; man fügt alsdann 1000 Th. Schwefel und 12,000 Th. Wasser hinzu und kocht eine Stunde lang. Hierauf lässt man absetzen, filtrirt die Flüssigkeit ab, wäscht den Rückstand mit Wasser aus und setzt zu dem Filtrat (nicht umgekehrt!) unter Umrühren in kleinen Portionen 900 Th. offic. Salzsäure (von 25%) hinzu. Man hört mit dem Säurezusatz auf, wenn sich Schwefelwasserstoff entwickelt und die gelbe Lösung farblos wird. Durch das Kochen des Aetzkalks mit dem Schwefel entsteht nach folgender Gleichung Calciumpentasulfid und Calciumthiosulfat:



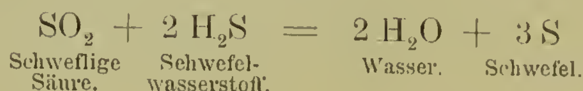
$$3\,Ca(OH)_2 + 12\,S = \underset{\text{Calcium-pentasulfid.}}{2\,CaS_5} + \underset{\text{Calcium-thiosulfat.}}{CaS_2O_3} + 3\,H_2O.$$

Durch den Zusatz der Salzsäure werden beide Verbindungen, zuerst aber das Calciumpentasulfid, unter Abscheidung von Schwefel zerlegt.



$$CaS_5 + 2\,HCl = \underset{\text{Calcium-chlorid.}}{CaCl_2} + \underset{\text{Schwefel-wasserstoff.}}{H_2S} + 4\,S.$$

Hört man also mit dem Zusatz von Salzsäure auf, wenn die Lösung farblos ist und Schwefelwasserstoff entweicht, so ist nur das Calciumpentasulfid zersetzt worden. Auf weiteren Zusatz von Salzsäure würde auch das Calciumthiosulfat unter Bildung von schwefliger Säure zersetzt werden. Die letztere aber würde mit dem freiwerdenden Schwefelwasserstoff zwar Schwefel bilden,



$$SO_2 + 2\,H_2S = 2\,H_2O + 3\,S$$

Schweflige Säure. Schwefelwasserstoff. Wasser. Schwefel.

aber der letztere ist nicht so fein vertheilt wie das Sulfur praecipitatum, daher vermeidet man dessen Bildung.

Würde man die Calciumpentasulfidlauge in die Salzsäure giessen, so könnten sich die ölartigen Wasserstoffpolysulfide H_2S_2, H_2S_3, H_2S_5 bilden, welche dem präcipitirten Schwefel einen nicht zu beseitigenden üblen Geruch ertheilen würden.

Der präcipitirte Schwefel wird nach dem Absetzen gesammelt, mit destillirtem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction gewaschen und dann, wie unter *Sulfur depurat.* angegeben, getrocknet und aufbewahrt.

Der präcipitirte Schwefel bildet ein zartes, amorphes, gelblich weisses Pulver, welches in reinem Zustande weder Geruch noch Geschmack besitzt. Bei einem geringen Feuchtigkeitsgehalt nimmt es schwachen Geruch nach Schwefelwasserstoff an.

Prüfung. Man erkennt: Kalksalze, von der Darstellung herrührend, am Verbleiben eines Rückstandes beim Verbrennen. Freie Salzsäure oder Schwefelsäure durch die Rothfärbung von angefeuchtetem blauen Lackmuspapier. Arsen durch Digeriren von 1 Th. Schwefelmilch mit 20 Th. Ammoniakflüssigkeit und Ansäuren des Filtrates mit Salzsäure. Gelbfärbung = Schwefelarsen. Vergl. Sulfur. depur.

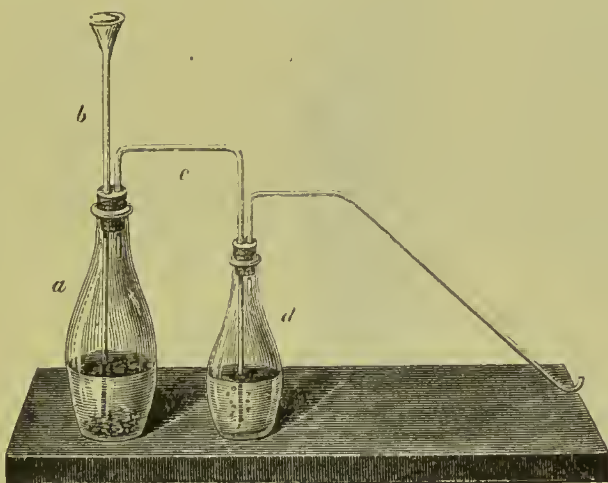
Wirkung und **Anwendung**. Dem Schwefel werden antiparasitäre Wirkungen zugeschrieben, daher seine Anwendung äusserlich (als *Ungt. sulfuratum* und *Ungt. sulfurat. comp.*) gegen Krätze und andere Hautkrankheiten, ferner zu Einblasungen bei Diphtherie und Croup. Innerlich passirt er den Magen unverändert, wird aber durch den alkalischen Darmsaft zum Theil in Schwefelalkali verwandelt, welches den Darm reizt und Entleerungen herbeiführt. Wird namentlich bei chronischer Obstipation, Hämorrhoiden, chronischen Metallvergiftungen meist mit *Kalium bitartaricum* combinirt oder in Form des *Pulvis Liquiritiae comp.* gegeben. Der Arzt verschreibe des schon erwähnten Arsengehaltes wegen für Menschen niemals *Sulfur sublimatum,* sondern stets *Sulfur depuratum* oder das feiner vertheilte *Sulfur praecipitatum.*

Schwefel und Wasserstoff.

Mit dem Wasserstoff vereinigt sich der Schwefel zu mehreren Verbindungen, von denen jedoch in freiem Zustande nur eine, der Schwefelwasserstoff, SH_2, genauer bekannt ist.

Schwefelwasserstoff, SH_2, kommt in vulkanischen Gasen, ferner n einigen natürlichen Quellen, z. B. in den Aachener Schwefelquellen, ausserdem in den Darmgasen der Menschen vor. Er bildet sich bei der Fäulniss gewisser schwefelhaltiger organischer Substanzen, wie Eiweiss, und ist daher in faulenden Eiern enthalten, deren üblen Geruch er bedingt.

Fig. 6.



Practisch gewinnt man den Schwefelwasserstoff in genügender Reinheit durch Einwirkung von verdünnten Säuren auf gewisse Schwefelmetalle. In der Regel benutzt man künstlich dargestelltes Schwefeleisen, FeS, und verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure.

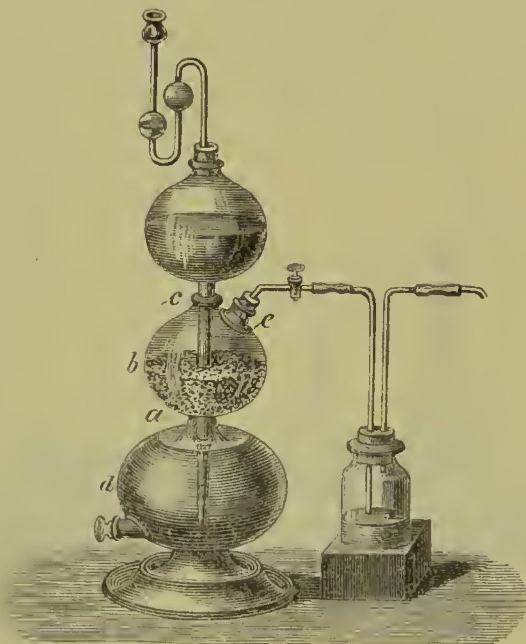


$$FeS + 2\,HCl = \underset{\text{Eisenchlorür.}}{FeCl_2} + H_2S.$$

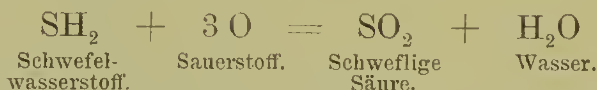
Der einfachste Apparat zur Darstellung von Schwefelwasserstoff ist in Fig. 6 abgebildet. Der Kolben a wird mit Schwefeleisen in haselnussgrossen Stücken beschickt, durch das Trichterrohr b lässt man die Säure zufliessen. Die Reaction erfolgt schon in der Kälte lebhaft; das entwickelte Gas gelangt durch das Rohr c in die Waschflasche d und kann entweder als solches aufgefangen oder in Wasser geleitet werden. — Hat man öfter mit Schwefelwasserstoff zu arbeiten, so empfiehlt sich die Anschaffung eines sogen. constanten Apparates, welcher stets zur sofortigen Benutzung fertig ist. Nachstehend ist der in allen Laboratorien gebrauchte Kipp'sche Apparat abgebildet (Fig. 7).

Die zwei Glaskugeln a und b sind durch einen engen Hals mit einander verbunden, in den Tubus c der mittleren Kugel b ist luftdicht die lange Röhre der oberen Kugel eingeschliffen. Man beschickt die Kugel b durch den Tubus e mit Schwefeleisen. Giesst man nun in die obere Kugel Säure ein, so dringt dieselbe bei geöffnetem Glashahn in die mittlere Kugel ein, und die Gasentwickelung beginnt. Will man dieselbe unterbrechen, so schliesst man den Glashahn. Durch den Druck des entwickelten Gases wird nun die Säure aus der Kugel b entfernt und zum Theil in die Kugel a, zum Theil in die oberste Kugel gedrängt. Der Tubus d dient, um die Säure abzulassen, falls sie verbraucht sein sollte. Sobald der Glashahn geöffnet wird, liefert der Apparat wieder Schwefelwasserstoffgas.

Fig. 7.



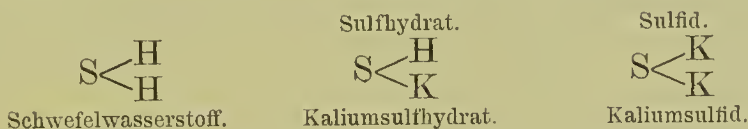
Der Schwefelwasserstoff ist ein farbloses, nach faulen Eiern riechendes Gas. Entzündet verbrennt er mit bläulicher Flamme zu Schwefligsäure-Anhydrid und Wasser.



$$\underset{\text{Schwefelwasserstoff.}}{SH_2} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{3\,O} = \underset{\text{Schweflige Säure.}}{SO_2} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O}$$

Bei 15 ° C. löst 1 Volum Wasser etwa 3 Volume Schwefelwasserstoff. Eine solche gesättigte Lösung des Gases in Wasser ist das bekannte Schwefelwasserstoffwasser (*Aqua hydrosulfurata*). Eingeathmet wirkt der Schwefelwasserstoff schon in kleinen Mengen giftig; man hüte sich, Jemand zum Scherz reines Schwefelwasserstoffgas riechen bezw. aufathmen zu lassen, da in Folge dessen schon plötzliche Todesfälle beobachtet wurden!

In chemischer Hinsicht ist der Schwefelwasserstoff ein kräftiges Reductionsmittel; so werden durch ihn in saurer Lösung Eisenoxydsalze in Eisenoxydulsalze, Chromsäure wird in Chromoxyd übergeführt. Bei den Reductionen durch Schwefelwasserstoff wird, wie schon früher erwähnt wurde, Schwefel abgeschieden. Ferner ist er im wahrsten Sinne des Wortes eine Säure, so dass man ihn nicht unzweckmässig Schwefelwasserstoffsäure nennen könnte. Und zwar ist er eine starke zweibasische Säure, denn seine beiden Wasserstoffatome sind durch Metall vertretbar. Wird nur eins der H-Atome durch Metall ersetzt, so erhält man die sauren Salze des Schwefelwasserstoffs oder die Sulfhydrate, durch Ersetzung beider H-Atome mit Metall resultiren die neutralen Salze oder die Sulfide.



Dass der Schwefelwasserstoff in der That eine starke Säure ist, ist daraus zu ersehen, dass er im Stande ist, die meisten anderen Säuren aus ihren Verbindungen mit Metallen zu verdrängen, z. B.



Während nun die Sulfide der Leichtmetalle in Wasser leicht löslich sind, sind die Sulfide der Schwermetalle in Wasser unlöslich. Diese Thatsache ist von der analytischen Chemie zu einer Untersuchungsmethode auf Substanzen unbekannter Zusammensetzung verwerthet worden. Und da die einzelnen Sulfide der Schwermetalle sich unter einander wiederum verschieden gegen gewisse Reagentien verhalten, so gelingt mit Hülfe des Schwefelwasserstoffes die Trennung, bez. Erkennung fast aller bekannten Elemente von einander. — Da diese Verhältnisse in dem Abschnitt „Qualitative Analyse“ näher behandelt sind, so genügt es, hier in einer kurzen Uebersicht zu zeigen, wie durch Schwefelwasserstoff sämmtliche Metalle in mehrere grosse Gruppen geschieden werden können, deren einzelne Glieder durch später zu erläuternde Reactionen von einander getrennt werden.

Es sind

in Salzsäure unlöslich:	in Salzsäure löslich:	in Wasser löslich:
HgS nur in Königswasser löslich.	FeS, MnS, CoS, NiS in Essigsäure löslich.	MgS
CuS in Cyankalium löslich.	ZnS in Essigsäure unlöslich.	CaS
PbS in Salpetersäure löslich.		SrS
As_2S_3, Sb_2S_3, SnS_2 in Schwefelammonium löslich.		BaS
Bi_2S_3, CdS, Ag_2S in Salpetersäure löslich.		K_2S
		Na_2S

Von den für Mediciner wichtigen Salzen des Schwefelwasserstoffs sollen nachstehende schon hier besprochen werden.

Calciumsulfhydrat, $Ca(SH)_2$, *Calcium sulfhydricum*, wird dargestellt, indem man Schwefelwasserstoff im Ueberschuss in Kalkmilch einleitet.



$$\underset{\text{Calciumhydroxyd.}}{Ca(OH)_2} + 2\,H_2S = 2\,H_2O + \underset{\text{Calciumsulfhydrat.}}{Ca(SH)_2}$$

Diese Verbindung bildet den wirksamen Bestandtheil des Böttger'schen Depilatoriums, welches ein Gemenge von Calciumsulfhydrat und Calciumhydrat ist und zur Entfernung von Haaren ohne Anwendung des Messers dient.

Ammoniumsulfid, $(NH_4)_2S$, *Ammonium sulfuratum*, farbloses Schwefelammonium. Man gewinnt es, indem man Schwefelwasserstoff in Ammoniakflüssigkeit einleitet, bis eine Magnesiumsulfatlösung nicht mehr gefällt wird. (Leitet man Schwefelwasserstoff im Ueberschuss ein, so entsteht gleichfalls farbloses Ammoniumsulfhydrat $(NH_4)_2S + SH_2 = 2\,(NH_4\,.\,SH)$. Es ist eine farblose, unangenehm riechende Flüssigkeit, welche sich an der Luft unter Bildung von Ammoniumpolysulfid allmählig gelb färbt. Das Schwefelammonium ist ein vielgebrauchtes, wichtiges Reagens.

Reaction für Schwefelwasserstoff: Bleiacetatpapier wird durch Schwefelwasserstoff gebräunt.

Polyschwefelwasserstoffe.

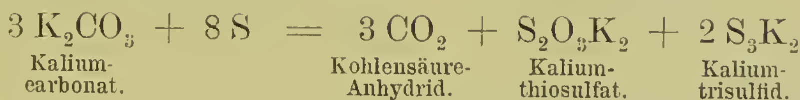
Wie der Sauerstoff, so geht auch der Schwefel mit dem Wasserstoff mehrere Verbindungen ein. Dieselben sind jedoch mit Ausnahme des Schwefelwasserstoffs bisher in reinem Zustande noch nicht erhalten worden. Dagegen kennt man eine Anzahl von

Salzen näher, welche sich von Polyschwefelwasserstoffen, S_2H_2, S_3H_2, S_5H_2, ableiten. Versucht man, aus diesen Salzen die Polyschwefelwasserstoffe durch Säuren in Freiheit zu setzen, so scheiden sich ölige Flüssigkeiten von ausserordentlich widrigem Geruch und giftigen Eigenschaften ab, welche sehr bald in Schwefelwasserstoff und freien Schwefel zerfallen. Auf dem letzteren Umstande beruht die Darstellung des *Sulfur praecipitatum.*

Ammoniumdisulfid $(NH_4)_2S_2$, gelbes Schwefelammonium, wird durch Auflösen von Schwefel in farblosem Ammoniumsulfid erhalten. Es entsteht aus dem letzteren auch durch blosse Einwirkung von Luft und bildet eine gelbe, unangenehm riechende Flüssigkeit, welche als Reagens vielseitige Anwendung findet.

Kaliumtrisulfid, K_2S_3. Dreifach-Schwefelkalium, bildet den Hauptbestandtheil der sog. Schwefelleber.

Kalium sulfuratum (pro balneo), Schwefelleber, *Hepar sulfuris.* 1 Th. Schwefelblumen werden mit 2 Th. roher, trockner Potasche gut gemischt und hierauf in einem bedeckten eisernen Kessel allmählig unter bisweiligem Umrühren erhitzt. Die Masse geräth unter Kohlensäureentwickelung in lebhaftes Schäumen und nimmt dunkelbraune Farbe an. Man erhitzt so lange, bis nur noch wenig Kohlensäure entweicht und eine gezogene Probe in Wasser klar löslich ist. Ist dies der Fall, so giesst man die noch heisse Masse schnell auf ein kaltes Eisenblech oder eine kalte Steinunterlage, zerbricht sie nach dem Erstarren und bringt die Stücke in vorher angewärmte Gefässe. Der Process erfolgt nach der Gleichung:



$$3\,K_2CO_3 + 8\,S = 3\,CO_2 + S_2O_3K_2 + 2\,S_3K_2$$

Die Schwefelleber ist also im Wesentlichen eine Gemenge von Kaliumtrisulfid mit Kaliumthiosulfat und etwas Kaliumcarbonat. Sie bildet amorphe, schwach nach Schwefelwasserstoff riechende Massen, die anfänglich leberbraun sind, mit der Zeit grünlichgelb werden. In feuchter Luft zieht sie Feuchtigkeit an und zerfliesst; sie ist daher in trocknen, wohlverschlossenen Gefässen aufzubewahren. Wird eine 5procentige Lösung mit Essigsäure angesäuert und erwärmt, so entwickeln sich unter Schwefelabscheidung (Sulf. praec.) grosse Mengen Schwefelwasserstoff. In der vom Schwefel abfiltrirten Flüssigkeit erzeugt nach dem Erkalten ein Ueberschuss von Wein-

säure einen weissen, krystallinischen Niederschlag von saurem weinsaurem Kalium.

Prüfung. Sie soll sich in der doppelten Menge Wasser mit Hinterlassung eines nur geringen Rückstandes zu einer gelbgrünen, opalisirenden, alkalisch reagirenden Flüssigkeit lösen (ungelöst bleibt freier Schwefel).

Anwendung. Meist äusserlich in Form von Salben gegen Krätze und andere Hautkrankheiten, sehr viel häufiger als Zusatz zu sog. Schwefelbädern bei Gicht und chronischem Rheumatismus. Für ein Schwefelbad (Vollbad) rechne man 50—100 g Schwefelleber. Metallwannen sind nicht, sondern Holzwannen zu benutzen; die aus den Droguenhandlungen bezogene Schwefelleber ist in der Regel so gut wie unbrauchbar.

Die Salze des Schwefelwasserstoffs unterscheiden sich von denen der Polyschwefelwasserstoffe dadurch, dass erstere beim Behandeln mit Säuren nur Schwefelwasserstoff, letztere aber ausser Schwefelwasserstoff



$$K_2S + 2\,HCl = 2\,KCl + H_2S$$

noch freien Schwefel geben.



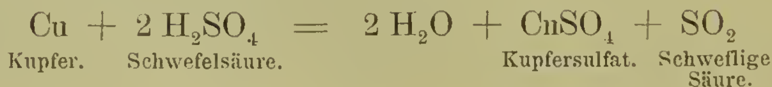
$$K_2S_2 + 2\,HCl = 2\,KCl + H_2S + S.$$

Säuren des Schwefels.

Der Schwefel bildet eine beträchtliche Anzahl wohlcharacterisirter Säuren, von denen die nachstehenden als für uns wichtig besprochen werden sollen.

Säuren.		Anhydride.	
SO_3H_2	Schweflige Säure.	SO_2	Schwefligsäure-Anhydrid.
SO_4H_2	Schwefelsäure.	SO_3	Schwefelsäure-Anhydrid.
$S_2O_7H_2$	Pyroschwefelsäure.	—	
$S_2O_3H_2$	Thioschwefelsäure.	—	

Schwefeldioxyd, SO_2, Schwefligsäure-Anhydrid, wird in der Grosstechnik durch Verbrennen von Schwefel oder durch Rösten von Schwefelerzen, z. B. Eisenkies oder Zinkblende, an der Luft erhalten. Kleine Mengen stellt man zweckmässig durch Erhitzen von conc. Schwefelsäure mit Kupfer, Quecksilber oder Kohle in dem für Chlorgas skizzirten Apparat dar.

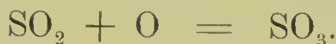


$$\underset{\text{Kupfer.}}{Cu} + \underset{\text{Schwefelsäure.}}{2\,H_2SO_4} = 2\,H_2O + \underset{\text{Kupfersulfat.}}{CuSO_4} + \underset{\text{Schweflige Säure.}}{SO_2}$$

Es ist ein farbloses, in Wasser leicht lösliches Gas von erstickend stechendem Geruch. (Der beim Anzünden geschwefelter Streichhölzer sich entwickelnde unangenehme Geruch beruht auf Bildung von SO_2.) Bei — 15 ° C. unter normalem Druck (760 mm), oder bei 2 Atmosphären Druck und normaler Temperatur (15 ° C.) verdichtet es sich zu einer Flüssigkeit, welche unter dem Namen „flüssige schweflige Säure“ fabrikmässig dargestellt wird. Dieselbe verdampft schon oberhalb — 15 ° C. und entzieht dabei ihrer Umgebung eine grosse Wärmemenge, erzeugt also Kälte. Aus diesem Grunde wird die flüssige schweflige Säure für sich, oder mit Kohlensäure gemischt, zur Fabrikation von Kunsteis verwendet.

Das Schwefeldioxyd ist selbst nicht brennbar, es unterhält auch die Verbrennung anderer Körper nicht; im Gegentheil, es verlöschen brennende Körper in diesem Gase. Auch die Athmung vermag es nicht zu unterhalten und wirkt daher auf kleine Thiere als Gift, ebenso tödtet die wässrige Lösung schon in starker Verdünnung viele Mikroorganismen (Tödten von Insekten durch brennende Schwefelhölzer, Schwefeln von Weinfässern). Auf die meisten organischen und namentlich auf Pflanzenfarbstoffe, z. B. Lackmus, wirkt es entfärbend ein. Es beruht hierauf die Anwendung von brennenden Schwefelfäden zum Entfernen von Obst- und Weinflecken aus Wäsche, die Benutzung von schwefliger Säure und ihrer Salze in der Papierfabrikation zum Bleichen der Cellulose.

In chemischer Hinsicht ist das Schwefligsäure-Anhydrid ein energisches Reductionsmittel, indem es die Neigung hat, Sauerstoff aufzunehmen und in Schwefelsäure überzugehen.



$$SO_2 + O = SO_3.$$

Es reducirt z. B. Chromsäureverbindungen zu Chromoxydverbindungen, Eisenoxydsalze zu Eisenoxydulsalzen, Kaliumpermanganat zu Manganoxydulsalz und entfärbt Jodlösung unter Bildung von Jodwasserstoff.



$$J_2 + H_2O + SO_2 = 2\,HJ + SO_3.$$

Bei diesen Reactionen wird die schweflige Säure selbst zu Schwefelsäure oxydirt, welche letztere alsdann leicht nachzuweisen ist.

Anderseits aber kann die schweflige Säure durch kräftigere Reductionsmittel ihrerseits reducirt werden; so wird sie durch nascirenden Wasserstoff in Schwefelwasserstoff übergeführt. Da der letztere manche Reaction stört, so empfiehlt es sich bisweilen

(cf. Prüfung der Salzsäure), etwa gegenwärtige schweflige Säure vorher, z. B. durch Jod, zu Schwefelsäure zu oxydiren.

Schweflige Säure, SO_3H_2, *Acidum sulfurosum.* Dieses dem Schwefeldioxyd entsprechende Hydrat ist in freiem Zustande nicht bekannt. Man vermuthet zwar, dass eine wässrige Lösung von Schwefeldioxyd das Hydrat enthält, beim



$$SO_2 + H_2O = SO_3H_2$$

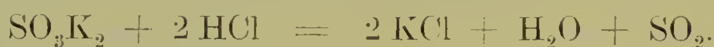
Erwärmen der Lösung aber wird sofort wieder das Anhydrid SO_2 frei. — Dagegen sind zahlreiche Salze bekannt, welche sich von dieser Säure ableiten.

Die schweflige Säure ist eine zweibasische Säure; ihre beiden H-Atome sind durch Metall vertretbar. Die sich von ihr ableitenden Salze heissen Sulfite, und zwar können saure und neutrale Sulfite gebildet werden. Die Alkalisulfite werden erhalten durch Einleiten von Schwefeldioxyd in die wässrigen Lösungen der ätzenden Alkalien, z. B.



$$\underset{\text{Kaliumhydroxyd.}}{2\,KOH} + SO_2 = H_2O + \underset{\text{Kaliumsulfit.}}{SO_3K_2}$$

Versucht man aber, aus den Salzen durch Zusatz einer stärkeren Säure, z. B. Salzsäure, die schweflige Säure in Freiheit zu setzen, so zerfällt sie im Momente des Entstehens in ihr Anhydrid und in Wasser.



$$SO_3K_2 + 2\,HCl = 2\,KCl + H_2O + SO_2.$$

Man kann daher bei chemischen Arbeiten an Stelle des Schwefligsäure-Anhydrides in den meisten Fällen schwefligsaure Salze in Verbindung mit Salzsäure oder Schwefelsäure benutzen.

Anwendung. Das durch Entzünden von Schwefel erzeugte gasförmige Schwefeldioxyd wird zu desinficirenden Räucherungen benutzt. Als *Acidum sulfurosum* wird eine 5 % SO_2 enthaltende wässrige Lösung von 1,025 spec. Gewicht bei parasitären Hauterkrankungen, in der Wundbehandlung und zu Pinselungen bei Diphtherie angewendet.

Reactionen. Kaliumpermanganat wird entfärbt. — Chromsäure wird zu grünem Chromoxyd reducirt. — Jodlösung wird entfärbt. In den Reactionsflüssigkeiten kann nach diesen Vorgängen Schwefelsäure nachgewiesen werden.

Schwefeltrioxyd, SO_3, Schwefelsäure-Anhydrid, wird im Grossen dargestellt durch directe Vereinigung von SO_2 und O.

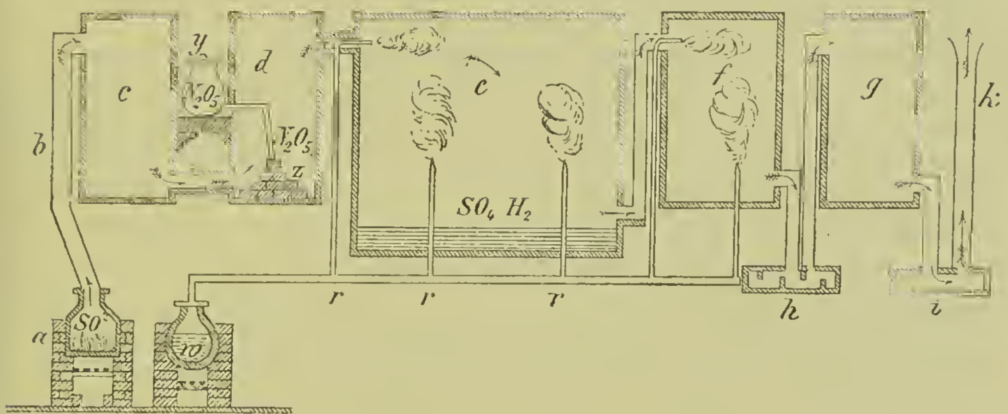
indem man Schwefligsäure-Anhydrid und Sauerstoff über erhitzten platinirten Asbest leitet.



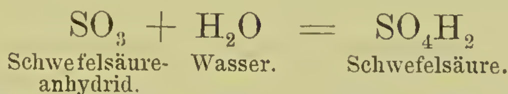
$$SO_2 + O = SO_3.$$

Kleine Mengen gewinnt man zweckmässig durch Erhitzen von rauchender Schwefelsäure in einer Retorte von schwer schmelzbarem Glase. Das Schwefelsäure-Anhydrid entweicht gasförmig und wird in einer Vorlage verdichtet. Es bildet asbestartige weisse, sehr hygroskopische Massen, welche in trocknem Zustande gegen Lackmusfarbstoff indifferent sind. In Wasser lösen sie sich unter zischendem Geräusch und unter Erwärmung zu Schwefel-

Fig. 8.



säure auf, die wässrige Lösung röthet daher blauen Lackmusfarbstoff. Schwefeltrioxyd findet keine medicinische Anwendung.



$$\underset{\text{Schwefelsäure-anhydrid.}}{SO_3} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O} = \underset{\text{Schwefelsäure.}}{SO_4H_2}$$

Schwefelsäure, SO_4H_2, Acidum sulfuricum, kommt in freiem Zustande in der Natur nur ausnahmsweise und dann in grosser Verdünnung vor. So ist sie in einigen Gewässern, die in der Nähe von Vulkanen entspringen, z. B. im *Rio Vinagre* enthalten. Letzterer, ein Fluss in Südamerika, soll täglich 37,600 kg freier Schwefelsäure dem Meere zuführen.

Ihre Darstellung geschah früher ausschliesslich durch Destillation von Eisenvitriol — daher ihr älterer Name Vitriolöl, *Oleum Vitrioli* —; gegenwärtig wird sie nach dem sog. Bleikammerprocess durch Oxydation von Schwefligsäure-Anhydrid gewonnen. Durch Verbrennen von Schwefel oder durch Rösten von schwefel-

haltigen Mineralien, z. B. Eisenkies (Pyrit), Zinkblende, wird Schwefligsäure-Anhydrid erhalten und dieses in den Bleikammern, d. h. grossen mit Bleiplatten ausgekleideten Räumen, durch Einwirkung von Salpetersäure zu Schwefelsäure oxydirt. Der in den Bleikammern vorgehende chemische Process ist seinem ganzen Verlauf nach noch nicht vollkommen aufgeklärt, er kann aber schematisch wie nachstehend erläutert werden. Dabei darf nicht ausser Acht gelassen werden, dass die folgende Erklärung eine rein schematische ist, dass namentlich neuere Etablissements viel complicirtere Einrichtungen besitzen, die allerdings sämmtlich auf das gleiche Princip basirt sind; s. Fig. 8.

In dem Ofen a werden die schwefelhaltigen Materialien bei Luftzutritt verbrannt oder geröstet. Das gebildete Schwefligsäure-Anhydrid gelangt durch den Abzugskanal b in die erste Bleikammer c, in welcher es sich mit der atmosphärischen Luft mischt und dann nach der zweiten Bleikammer d überströmt. An dem Boden derselben befinden sich mehrere terrassenförmige Gestelle aus Steingut z, auf welche man auf dem Gefässe y in dünnem Strahle Salpetersäure auffliessen lässt. Die letztere vertheilt sich auf den Terrassen auf eine möglichst grosse Oberfläche und bietet dem einströmenden Schwefligsäure-Anhydrid eine möglichst grosse Berührungsfläche dar. Schon hier wird ein Theil des Schwefligsäure-Anhydrides auf Kosten der Salpetersäure zu Schwefelsäure-Anhydrid oxydirt, der übrige Theil strömt, mit den niederen Oxyden des Stickstoffs gemengt, in die grosse Bleikammer e. In diese wird durch geeignete Vorrichtungen Luft und Wasserdampf, der in dem Kessel w entwickelt wird, eingeblasen. Hier wird der Oxydationsprocess des Schwefligsäure-Anhydrides der Hauptsache nach zu Ende geführt. Das gebildete Schwefelsäure-Anhydrid wird von dem daselbst befindlichen Wasser und Wasserdampf begierig aufgenommen, auf dem Boden der Kammer sammelt sich wasserhaltige Schwefelsäure, die sog. „Kammersäure“, an. In den nun noch folgenden Kammern f und g und den Räumen h und i werden die etwa noch entweichenden Säuredämpfe condensirt. Der nicht verbrauchte Stickstoff der Luft wird, nachdem er zur Entfernung ihm noch beigemischter saurer Oxyde des Stickstoffs eine feuchte Coksschicht passirt hat, durch den Schornstein k ins Freie abgeleitet.

Theoretisch lässt sich der Bleikammerprocess etwa so darstellen: Das in die Kammern eintretende Schwefligsäure-Anhydrid wird von der dort vorhandenen Salpetersäure zu Schwefelsäure-Anhydrid oxydirt, welches mit dem anwesenden Wasser und Wasserdampf sich zu Schwefelsäure verbindet.



$$SO_2 + O = SO_3. \qquad SO_3 + H_2O = SO_4H_2.$$

Die Salpetersäure selbst wird dabei zu niederen Oxyden des Stickstoffs: Stickstoffdioxyd NO_2, Salpetrigsäure-Anhydrid N_2O_3,

Stickoxyd NO reducirt. Diese nehmen den Sauerstoff der eingeblasenen Luft begierig auf und verwandeln sich dadurch wieder in Salpetersäure, welche nun wieder auf Schwefligsäure-Anhydrid oxydirend wirken kann. Es gestaltet sich dadurch der Betrieb zu einem continuirlichen, und theoretisch könnte die nämliche Menge Salpetersäure unbegrenzte Mengen Schwefligsäure-Anhydrid in Schwefelsäure überführen. In der Praxis jedoch muss die Salpetersäure von Zeit zu Zeit erneuert werden, da Verluste nicht zu vermeiden sind. Es gehen nämlich diejenigen Mengen von Salpetersäure für die Fabrikation verloren, welche bis zu Stickoxydul N_2O oder gar bis zu freiem Stickstoff reducirt werden, da diese beiden Gase sich mit Sauerstoff nicht höher oxydiren, wie das bei den oben genannten Oxyden des Stickstoffs der Fall ist. Solche Verluste treten namentlich ein, wenn es in den Bleikammern an Luft, bez. Sauerstoff oder an Wasserdampf mangelt; es verbindet sich dann die Schwefelsäure mit den Oxyden des Stickstoffs zu den sog. Bleikammerkrystallen.

Die aus den Bleikammern abgelassene Rohsäure, die sog. „Kammersäure“, hat etwa das spec. Gewicht 1,50 und enthält circa 60 % H_2SO_4. Für viele Industriezweige ist sie direct verwendbar, so für Soda-, Potasche- und Düngerfabriken. Ein grosser Theil aber muss einer Concentration unterworfen werden. Vorher jedoch pflegt man sie vom beigemengten Arsen zu befreien entweder durch Einleiten von Schwefelwasserstoff oder durch Zusatz von unterschwefligsaurem Natron. In beiden Fällen werden die Arsenverbindungen als unlösliches Schwefelarsen As_2S_3 abgeschieden und letzteres auf mechanischem Wege entfernt.

Zur Concentration wird die Kammersäure bei etwa 200° C. zunächst in Bleipfannen — grossen viereckigen flachen Kästen aus Blei — eingedampft, bis sie das spec. Gewicht 1,72 erreicht hat. Sie enthält dann etwa 80 % H_2SO_4 und wird Pfannensäure genannt. Eine höhere Concentration lässt sich in Bleipfannen nicht erreichen, da diese von concentrirter Schwefelsäure stark angegriffen werden. Die Pfannensäure wird hierauf in Destillirblasen von Platin auf etwa 325° erhitzt, wobei sie die Hauptmenge des ihr noch anhaftenden Wassers abgiebt. Aus dem Platinkessel wird die Säure durch abgekühlte eiserne Röhren direct in Ballons abgefüllt und wird mit einem Gehalt von 91—92 % H_2SO_4 bei einem spec. Gewicht von 1,83 in den Handel als englische Schwefelsäure gebracht. Fabriken, welche nicht im Be-

sitze eines Platinkessels sind, nehmen die Concentration in Glasballons vor.

Acidum sulfuricum (pur), reine Schwefelsäure. Die englische Schwefelsäure enthält als hauptsächliche Verunreinigungen Bleisulfat, Arsenverbindungen und Oxyde des Stickstoffs. Um aus der rohen eine reine Säure zu gewinnen, versetzt man sie zunächst, um etwa vorhandene arsenige Säure in nicht flüchtige Arsensäure umzuwandeln, mit ungefähr 1 % Salpetersäure und unterwirft sie der Destillation. Dieselbe wird im Fabrikbetriebe aus Platingefässen vorgenommen, gläserne Gefässe sind nur unter besonderen Vorsichtsmassregeln anzuwenden, weil in ihnen die Schwefelsäure beim Erhitzen stark stösst. Bei der Destillation geht zuerst das Wasser der englischen Schwefelsäure über. Sobald dasselbe zum grössten Theil entfernt ist, fügt man der Schwefelsäure etwas Ammoniumsulfat zu; es destillirt nun bei weiterem Erwärmen bei 325° reine Schwefelsäure über, da Bleisulfat und Arsensäure nicht flüchtig sind, die Oxyde des Stickstoffs aber durch das Ammoniumsulfat in freien Stickstoff übergeführt werden, welcher als solcher entweicht.



$$\underset{\text{Stickoxyd.}}{3\,NO} + \underset{\text{Ammoniak.}}{2\,NH_3} = 3\,H_2O + 5\,N.$$

Das Auffangen der übergehenden Schwefelsäure erfolgt in einer nicht gekühlten Vorlage. Es genügt zum Verdichten der gasförmigen Schwefelsäure die Abkühlung durch die umgebende Luft, ferner würden besonders abgekühlte Vorlagen, falls sie aus Glas wären, in Folge der bedeutenden Temperaturdifferenz zweifellos springen.

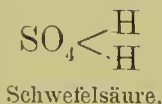
Die reine Schwefelsäure ist eine farb- und geruchlose, ölige, in der Hitze flüchtige Flüssigkeit, ihr spec. Gewicht sei = 1,836—1,840, was einem Gehalt von 94—98 % an H_2SO_4 entspricht. Nach dem Verdünnen mit Wasser giebt sie mit Baryumnitrat einen weissen, in Säuren unlöslichen Niederschlag.

Mit Wasser und Alkohol lässt sie sich in jedem Verhältniss klar mischen; dabei aber lässt sich starke Erwärmung und Contraction der Gemische beobachten, d. h. 50 Vol. Schwefelsäure und 50 Vol. Wasser geben weniger als 100 Vol. verdünnte Schwefelsäure. Beim Mischen von Wasser oder Alkohol mit Schwefelsäure ist diese stets in dünnem Strahle in das Verdünnungsmittel unter Umrühren einzugiessen. Man darf nicht umgekehrt verfahren, etwa das Wasser oder den Alkohol in die Schwefelsäure giessen wollen. In diesem

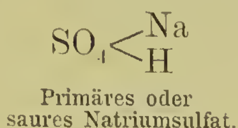
Falle könnte sich die Temperatur des Gemisches bis über 100° steigern und das dann verdampfende Wasser oder der verdampfende Alkohol würden ein Umherspritzen der Schwefelsäure veranlassen.

Ueberhaupt hat die Schwefelsäure grosse Neigung Wasser aufzunehmen. Sie zieht schon aus der Luft begierig Wasser an, — sie ist hygroscopisch — und in offenen oder schlecht geschlossenen Gefässen aufbewahrt, nimmt die Schwefelsäure zwar an Volum zu, ihr Gehalt an Schwefelsäure aber nimmt stetig ab, ihr spec. Gewicht wird niedriger. Wegen ihrer hygroscopischen Eigenschaften benutzt man daher die conc. Schwefelsäure zum Trocknen vieler Gase, z. B. Wasserstoff, Sauerstoff, Chlor u. a. m., aus dem gleichen Grunde dient sie zum Füllen von Exsiccatoren, d. h. Vorrichtungen, in denen einem Körper Feuchtigkeit durch trockne Luft bei mittlerer Temperatur entzogen wird. Auf viele organische Körper, welche die Elemente des Wassers enthalten, wirkt sie energisch ein. Sie entzieht denselben Wasser. Aus diesem Grunde werden Zucker, Papier, Cellulose, Stärke von Schwefelsäure verkohlt; aus dem gleichen Grunde wirkt sie auch auf die Haut und auf die Schleimhäute stark ätzend.

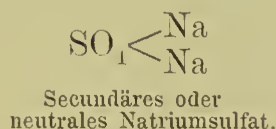
Ihrem chemischen Verhalten nach ist die Schwefelsäure eine sehr starke und zwar zweibasische Säure. Sie treibt fast alle anderen Säuren aus ihren Metallverbindungen (Salzen) aus und dient daher zur Darstellung der Salzsäure, der Salpetersäure, der Chromsäure, Borsäure und anderer Säuren. Durch Ersetzung ihrer Wasserstoffatome mit Metall entstehen die Salze der Schwefelsäure, welche Sulfate genannt werden. Wird nur ein H-Atom durch Metall ersetzt, so entstehen die primären oder sauren Sulfate, die auch Bisulfate genannt werden. Durch Vertretung beider H-Atome resultiren die secundären oder neutralen Sulfate.


$SO_4 < \genfrac{}{}{0pt}{}{H}{H}$

Schwefelsäure.


$SO_4 < \genfrac{}{}{0pt}{}{Na}{H}$

Primäres oder saures Natriumsulfat.


$SO_4 < \genfrac{}{}{0pt}{}{Na}{Na}$

Secundäres oder neutrales Natriumsulfat.

Prüfung. Man erkennt: Bleisulfat an dem Abscheiden eines weissen Niederschlages ($PbSO_4$) beim vorsichtigen Eingiessen von 1 Vol. Schwefelsäure in 5 Vol. Weingeist. — Schweflige oder Salpetrige Säure dadurch, dass 3—4 Tropfen Kaliumpermanganatlösung, zu einer Mischung von 10 ccm Schwefelsäure und 50 ccm Wasser gegeben, sofort entfärbt werden. Metalle oder Arsen durch dunklen bezw. gelben Niederschlag, der auf Zusatz von Schwefel-

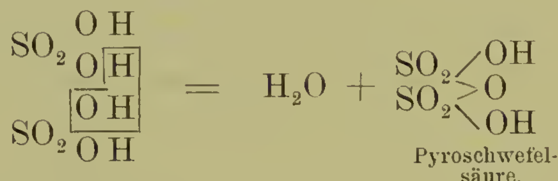
wasserstoffwasser zur 5procentigen Lösung entsteht. Chlor an der weissen Trübung der 5procentigen Lösung durch Silbernitrat. — Salpetersäure an der dunklen Zone beim Ueberschichten mit Ferrosulfatlösung. — Arsen durch Braunfärbung der verdünnten Säure auf Zusatz von Zinnchlorür.

Conc. Schwefelsäure wird vom Arzte niemals zum inneren Gebrauche verordnet, s. Acidum sulfuric. dilut.

Reactionen. Die Schwefelsäure giebt mit Baryumsalzen einen weissen, in Säuren unlöslichen Niederschlag von Baryumsulfat $BaSO_4$; mit Bleisalzen giebt sie einen weissen, in Säuren unlöslichen Niederschlag von Bleisulfat $PbSO_4$, der in basisch weinsaurem Ammon leicht löslich ist.

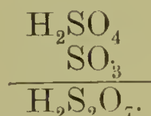
Acidum sulfuricum crudum ist die englische Schwefelsäure des Handels. Ursprünglich farblos, nimmt sie durch Hineinfallen von Staub, Holzstückchen oder Stroh sehr bald etwas dunkle Färbung an. Ihr spec. Gewicht betrage nicht weniger als 1,830, entsprechend einem Gehalte von mindestens 91 % H_2SO_4. Sie ist in der Regel durch Bleisulfat, Arsen, Oxyde des Stickstoffs und durch Chlor verunreinigt.

Pyroschwefelsäure, $S_2O_7H_2$, Dischwefelsäure. Theoretisch kann man sich diese Säure dadurch entstanden denken, dass 2 Mol. H_2SO_4 sich unter Austritt von 1 Mol. Wasser vereinigen.

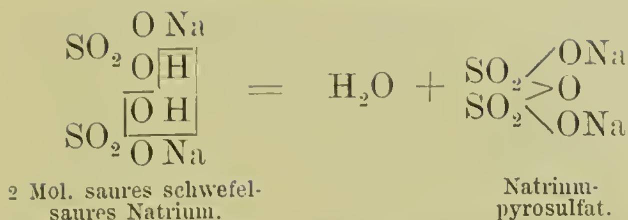


Pyroschwefelsäure.

Es erscheint demnach diese Säure als eine Verbindung von 1 Mol. SO_4H_2 mit 1 Mol. SO_3. Unterstützt wird diese Anschauung durch die gegenwärtige Darstellungsweise der Pyroschwefelsäure. Man erhält sie nämlich durch Einleiten von Schwefelsäure-Anhydrid SO_3 in Schwefelsäure H_2SO_4.



Sie bildet farblose Krystalle, welche bei 35° zu einer öligen Flüssigkeit schmelzen. Die pyroschwefelsauren Salze können leicht durch Glühen der sauren schwefelsauren Salze erhalten werden.



2 Mol. saures schwefelsaures Natrium. Natrium-pyrosulfat.

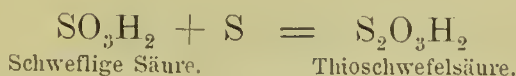
Sie bildet den Hauptbestandtheil des *Acidum sulfuricum fumans*, der Nordhäuser Schwefelsäure. Letztere ist ein Gemenge von Pyroschwefelsäure und gewöhnlicher Schwefelsäure und wurde früher vorzugsweise in Nordhausen am Harz durch Destillation von Eisenvitriol erhalten, wobei der sog. Caput mortuum, Colcothar Vitrioli, Terra anglica rubra, d. i. mehr oder weniger verunreinigtes Eisenoxyd, zurückblieb.

Die Hauptmenge der rauchenden Schwefelsäure wird gebraucht zum Auflösen des Indigo (so behandelter löslicher Indigo heisst Indigocarmin). Verhältnissmässig grosse Mengen werden auch in der Theerfarbenindustrie und zur Bereitung von Schuhwichse verbraucht. — In ihren chemischen Eigenschaften ist sie der Schwefelsäure fast gleich, nur wirkt sie etwas kräftiger. Durch chemische Reactionen sind beide Säuren von einander kaum zu unterscheiden. Medicinische Anwendung findet die rauchende Schwefelsäure nicht.

Acidum sulfuricum dilutum, verdünnte Schwefelsäure, wird durch Eintragen von 1 Th. conc. Schwefelsäure in 5 Th. Wasser erhalten. Enthält daher rund 16 % H_2SO_4. Spec. Gewicht = 1,110—1,114. Ist diejenige Form, in welcher der Arzt die Schwefelsäure verordnet.

Wirkung und **Anwendung.** Wirkt gährungs- und fäulnisswidrig, adstringirend, blutstillend. Innerlich in sehr starker Verdünnung (1 : 150) als Antipyreticum, bei Magenblutungen, chronischer Bleivergiftung; äusserlich als blutstillendes Mittel (z. B. als *Mixtura vulneraria acida*).

Thioschwefelsäure, $S_2O_3H_2$, unterschweflige Säure, *Acid. subsulfurosum* oder *thiosulfuricum*. Diese Säure leitete man früher ab von der schwefligen Säure dadurch, dass man annahm, es sei in 1 Mol. SO_3H_2 1 Atom Schwefel eingetreten:

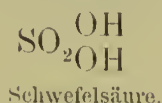


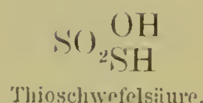
$$SO_3H_2 + S = S_2O_3H_2$$

Schweflige Säure. Thioschwefelsäure.

Gegenwärtig leitet man sie von der Schwefelsäure in der Weise

ab, dass man annimmt, 1 Atom Sauerstoff in der Schwefelsäure sei durch 1 Atom Schwefel ersetzt.


Schwefelsäure.

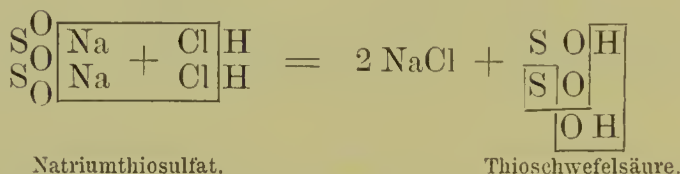

Thioschwefelsäure.

Für die erste Auffassung spricht die Bildungsweise der Salze dieser Säure (s. unten), für die letztere Auffassung sind andere, noch gewichtigere Gründe vorhanden.

Die unterschweflige Säure ist in freiem Zustande noch nicht bekannt. Dagegen kennt man wohl characterisirte Salze, welche Hyposulfite oder Thiosulfate genannt werden. Die Alkalisalze entstehen durch Kochen der schwefligsauren Salze mit einer entsprechenden Menge Schwefel, z. B.



Versucht man durch Zusatz von stärkeren Säuren, z. B. Salzsäure, die freie unterschweflige Säure aus ihren Salzen abzuscheiden, so zerfällt sie im Momente des Entstehens in Schwefel, Schwefligsäure-Anhydrid und Wasser, $S_2O_3H_2 = SO_2 + H_2O + S$.



Es unterscheiden sich daher die unterschwefligsauren Salze von den schwefligsauren dadurch, dass bei Behandlung der letzteren mit Säuren nur Schwefligsäure-Anhydrid sich bildet, während die ersteren bei der Behandlung mit Säuren neben Schwefligsäure-Anhydrid noch freien Schwefel abscheiden. Das wichtigste Salz dieser Säure ist das Natriumthiosulfat $Na_2S_2O_3 + 5H_2O$, welches unter dem Abschnitt „Natrium" näher behandelt ist.

Reactionen für Thioschwefelsäure. Die löslichen Salze entfärben Jodlösung; durch stärkere Säuren, z. B. Salzsäure, wird aus den Salzen Schwefligsäure-Anhydrid und freier Schwefel abgeschieden.

Die Stickstoffgruppe.

Unter diesem Namen pflegen die Elemente Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon zusammengefasst und gemeinsam

abgehandelt zu werden, weil sie, ebenso wie die Halogene, deutliche verwandtschaftliche Beziehungen unter einander zeigen.

Die Elemente der Stickstoffgruppe bilden einen Uebergang von den Metalloïden zu den Metallen. Die Anfangsglieder dieser Gruppe, Stickstoff und Phosphor, besitzen noch durchaus metalloïden Character: Ihre Oxyde haben saure Eigenschaften, wie das Salpetersäure-Anhydrid N_2O_5 und das Phosphorsäure-Anhydrid P_2O_5 zeigen. Beim Arsen treten die metalloïden Eigenschaften schon etwas in den Hintergrund, die Oxyde des Arsens besitzen einen nur schwach sauren Character und das Antimon als Endglied dieser Reihe weist schon ganz deutlich metallische Eigenschaften auf. Es zeigen sich dieselben darin, dass das Antimon selbst physikalisch durchaus metallartig ist und dass seine Oxyde viel mehr den Character von Basen als von Säuren haben.

Bezüglich der Werthigkeit der Glieder dieser Gruppe muss hervorgehoben werden, dass sie sämmtlich in ihren Verbindungen mit Wasserstoff und den Halogenen **drei-** und **fünf**werthig, in den Sauerstoffverbindungen dagegen in der Regel **fünf**werthig fungiren.

Stickstoff.

N = 14.

Der Stickstoff, Nitrogenium, ist ein in der Natur sehr verbreitetes Element. In freiem Zustande findet er sich in der atmosphärischen Luft, welche ein Gemenge von 79 Vol. Stickstoff und 21 Vol. Sauerstoff ist Ausserdem kommt er in gebundenem Zustande vor in den Verbindungen des Ammoniaks, in Form salpetersaurer und salpetrigsaurer Salze, er bildet endlich einen Bestandtheil vieler organischer Verbindungen, z. B. der Eiweisssubstanzen (Fleisch), der Harnsäure und des Harnstoffes.

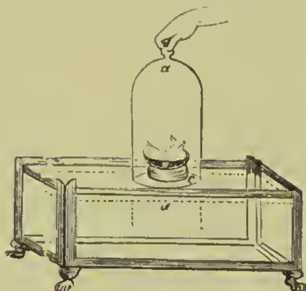


Fig. 9.

Dargestellt kann der Stickstoff werden aus der Luft, indem man dieser durch Körper, welche leicht Sauerstoff aufnehmen, diesen letzteren entzieht. Zu diesem Zwecke entzündet man in einem auf Wasser schwimmenden Porzellanschälchen c (Fig. 9) ein Stückchen Phosphor und stülpt schnell eine Glasglocke d a darüber. Der Phosphor verbindet sich (verbrennt)

mit dem in der Luft enthaltenen Sauerstoff zu Phosphorsäure-Anhydrid P_2O_5, welches sich in dem Wasser zu Phosphorsäure löst, während der Stickstoff als solcher zurückbleibt. Das vorher vorhanden gewesene Volum der Luft wird dabei auf etwa $^4/_5$ verringert. — Aehnlich wie Phosphor wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur sauerstoffentziehend Schwefelleber, Pyrogallussäure, Manganoxydulsalze und Eisenoxydulsalze. — Zur Darstellung grösserer Mengen Stickstoff leitet man Luft über glühende Kupferspähne. Der Sauerstoff vereinigt sich mit dem Kupfer zu Kupferoxyd, CuO, während der Stickstoff entweicht und gesammelt wird.

Sehr leicht wird er auch erhalten durch Erhitzen von salpetrigsaurem Ammon. Die Reaction erfolgt nach der Gleichung



$$NO_2NH_4 = 2\,H_2O + N_2.$$

Der Stickstoff ist ein farbloses und geruchloses Gas, das in Wasser wenig löslich ist. Im Jahre 1877 wurde er von *Pictet* und *Cailletet* zu einer quecksilberähnlichen Flüssigkeit verdichtet. Sein spec. Gewicht ist auf Luft = 1 bezogen 0,9713. Ein Liter wiegt bei 0° und 760 mm Barometerstand 1,256 g. Er unterhält weder die Verbrennung noch die Athmung; brennende Körper erlöschen daher in reinem Stickstoff, Thiere ersticken. Aus diesem Grunde heisst der Stickstoff in der französischen Sprache auch Azot (α privat. und ζόω lebe). Indessen sind diese Wirkungen nicht auf giftige Eigenschaften des Stickstoffes selbst zurückzuführen, sondern auf den Mangel an Sauerstoff. In chemischer Hinsicht ist der Stickstoff ein sehr indifferenter Körper, indem er sich mit nur wenigen Körpern direct, mit dem Sauerstoff beispielsweise nur unter dem Einflusse der Elektricität verbindet.

Die atmosphärische Luft.

Die atmosphärische Luft oder die Gashülle, welche die Erde umgiebt, ist im Wesentlichen ein Gemenge von 21 Vol. Sauerstoff und 79 Vol. Stickstoff. Ausserdem enthält sie stets wechselnde Mengen Wasserdampf (durchschnittlich 0,84 %) und Kohlensäure (durchschnittlich 0,04 %), ferner Spuren von kohlensaurem und salpetrigsaurem Ammon, Ozon. Ausserdem feste Bestandtheile, namentlich in den unteren Schichten, in Form von Staub und Microorganismen (Bacterien etc.).

Der Druck, welchen die Luft ausübt, wird durch die Höhe der Queck-

silbersäule gemessen, welcher sie das Gleichgewicht hält. Apparate zu solchen Messungen heissen Barometer. Bei 0° C. beträgt die Höhe dieser Säule auf dem Niveau des Meeresspiegels durchnittlich 760 mm, der Luftdruck nimmt ab, je weiter man sich von der Erdoberfläche entfernt. Auf hohen Bergen ist bekanntlich die Luft erheblich dünner als in Thälern.

Da das spec. Gewicht des Quecksilbers = 13,596 ist, eine Quecksilbersäule von 760 mm Höhe mit einem Quadratcentimeter als Grundfläche genau 76 ccm Quecksilber enthält, welche 1033,7 g wiegen, so ist der Druck der Luft am Meeresspiegel auf einen Quadratcentimeter Fläche = 1033,7 g. Diesen Druck nennt man eine Atmosphäre.

1 Cubikcentimeter Luft wiegt bei 0° und 760 mm Barometerstand 0,001295 g, ein Liter also 1,295 g. Mithin ist die Luft 773mal leichter als Wasser, dagegen 14,44mal schwerer als Wasserstoff. — Die Höhe des die Erde umgebenden Luftmantels ist auf circa 10 Meilen geschätzt worden.

Die Temperatur der Luft ist unmittelbar über der Erdoberfläche am höchsten; je weiter die Luftschichten von der Erdoberfläche entfernt sind, desto mehr nimmt ihre Temperatur ab. Die Abnahme beträgt für je 200 Meter im Mittel 1° C. Diese Temperaturabnahme ist verschiedenen Ursachen zuzuschreiben. Erstens lässt dünnere Luft die Sonnenstrahlen leichter hindurch als dichte, absorbirt also weniger Wärme, und dann ist die Absorption der Wärme durch die Luft überhaupt nur eine geringe. Vorzugsweise ist es die erwärmte Erdoberfläche, welche durch Ausstrahlung von Wärme die Luft erwärmt und natürlich am kräftigsten auf die der Erde zunächst liegenden Schichten wirkt. — In dünner Schicht erscheint die Luft farblos, in dichten Schichten ist sie blau. Darauf ist wahrscheinlich die blaue Farbe des Himmelsgewölbes zurückzuführen; nach neuerer Untersuchung soll dieselbe allerdings auf dem Vorkommen von Ozon in den höheren Luftschichten beruhen.

Im Haushalt der Natur spielt die Luft eine hervorragende Rolle. Die wichtigsten Processe, diejenigen der Athmung, Verbrennung, der Oxydationen, der Verwesung, sind auf das Engste mit dem Vorhandensein von Luft verknüpft. Von den beiden hauptsächlichsten Bestandtheilen der Luft kommt aber nur dem Sauerstoff eine active Betheiligung bei diesen Erscheinungen zu; der Stickstoff hat lediglich die Aufgabe eines Verdünnungsmittels zu erfüllen. Aehnlich, wie etwa in der Medicin stark wirkende Mittel, Schwefelsäure, Salzsäure etc., durch Verdünnung mit Wasser für den thierischen Organismus einnehmbar gemacht werden, so regulirt in der Atmosphäre der Stickstoff die Thätigkeit des Sauerstoffs. Beständе die Luft aus reinem Sauerstoff, so würde der Lebensprocess ungemein schnell verlaufen, ein einmal vorhandenes Feuer würde nur bei Mangel an Nahrung erlöschen. Bedenkt man nun, welche ungeheuren Mengen Sauerstoff Jahr aus Jahr ein der Luft durch die eben genannten Processe entzogen werden, so sollte man von vornherein es für wahrscheinlich halten, dass der Sauerstoffgehalt der Luft sich, langsam vielleicht aber stetig, vermindern müsse, dass vielleicht einmal die Zeit kommen werde, in der die Luft zur Erhaltung des thierischen Lebens sich als unbrauchbar erweisen werde. — Dem ist jedoch nicht so. Abgesehen von den wechselnden, geringen Mengen Wasserdampf, Kohlensäure und Ammoniak, welche der Luft stets beigemischt sind und welche in ihrer Gesammtheit kaum ein Volumprocent ausmachen, ist die Zusammensetzung der Luft, soweit

sich das feststellen lässt, eine durchaus constante, im Durchschnitt die nachstehende:

Stickstoff	76,87	Gewichtstheile oder	79,07	Volumen,
Sauerstoff	23,13	„ „	20,93	„
	100,00	Gewichtstheile oder	100,00	Volumen.

Diese Unveränderlichkeit in der Zusammensetzung verdankt die Luft, nächst der enormen Grösse ihrer Masse, dem Umstande, dass die Pflanzenwelt die Einflüsse der Athmung, Verwesung und Verbrennung auf die Zusammensetzung der Luft durch Zufuhr von Sauerstoff wieder ausgleicht.

Der thierische Organismus athmet bekanntlich Luft ein, verbraucht den Sauerstoff und athmet Stickstoff und Kohlensäure-Anhydrid (CO_2) wieder aus. Die Pflanzen dagegen nehmen Kohlensäure aus der Luft auf und zerlegen dieselbe unter dem Einflusse des Sonnenlichtes in ihren grünen Blattorganen in Kohlenstoff und Sauerstoff. Ersterer, der Kohlenstoff, wird von ihnen mit Hülfe von Wasser zum Aufbau der organischen Substanzen, der Stärke, des Zuckers, der Holzfaser und vieler anderer verbraucht, der Sauerstoff dagegen wird zum grössten Theile wieder an die Atmosphäre abgegeben. Auf diese Weise wird also eine Luft, welche durch Athmung, Verbrennungsprocesse etc. sauerstoffarm und kohlensäurereich geworden ist, wieder kohlensäureärmer und sauerstoffreicher, und in der ganzen Natur findet ein beständiger Kreislauf von Kohlenstoff und Sauerstoff statt. Der Sauerstoff, den die Pflanzen abgegeben, wird von den thierischen Organismen verbraucht, umgekehrt wird die Kohlensäure, welche die Thiere ausgeathmet haben, von den Pflanzen wieder aufgenommen. — Und mit dem Ammoniak und den übrigen Stickstoffverbindungen der Luft geht es ebenso. Sie werden von den Pflanzen aufgenommen und durch deren Verwesung dem Erdboden und der Atmosphäre wieder zurückgegeben oder auf dem Wege der Ernährung dem thierischen Organismus einverleibt.

Von der guten Beschaffenheit der zum Athmen verbrauchten Luft ist das Wohlbefinden des Organismus in hohem Grade abhängig. Ein Gehalt von 0,1 % Kohlensäure in Zimmerluft wird als der höchste erlaubte angesehen. Darüber hinaus muss die Luft als schädlich gelten. In Schulzimmern oder anderen mit Menschen überfüllten Räumen hat Pettenkofer schon bis zu 0,4 % gefunden. Es ist daher in allen Wohnräumen für eine möglichst oftmalige Erneuerung der Luft durch Lüftung von Fenstern und Thüren oder durch geeignete Ventilationsvorrichtungen Sorge zu tragen. Die Sitte, Blumen im Zimmer zu halten, ist eine sehr zweckmässige und wohl nicht allein auf ästhetische Gründe zurückzuführen.

Die Kohlensäure in der Luft wird nachgewiesen durch eine entstehende Trübung beim Einleiten der Luft in klares Kalkwasser; der Wassergehalt wird durch verschiedene, Hygrometer genannte Instrumente erforscht.

Stickstoff und Wasserstoff.

Ammoniak.



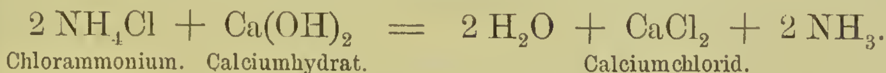
$NH_3 = 17.$

Das Ammoniak kommt als salpetrigsaures Ammoniak und kohlensaures Ammoniak, jedoch nur in geringen Mengen, in der Luft vor. Die directe Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff zu Ammoniak gelingt nur mittelst der elektrischen Entladung.

Grosse Mengen von Ammoniakverbindungen jedoch bilden sich bei der Verwesung stickstoffhaltiger organischer Substanzen und bei der trockenen Destillation derselben. So wurde bis in das vorige Jahrhundert hinein die Hauptmenge des wichtigsten Ammoniaksalzes, des Salmiaks NH_4Cl, aus Egypten bezogen, wo er aus Kameelmist gewonnen wurde. In Egypten dient der getrocknete Kameelmist als Brennmaterial; in dem beim Verbrennen desselben sich bildenden Russ ist der Salmiak enthalten und kann durch Auslaugen mit Wasser gewonnen werden. Heute werden die Ammoniakverbindungen fast ausschliesslich als Nebenproduct bei der Leuchtgasfabrikation erhalten. Der Name Salmiak stammt her von dem Worte Sal armeniacum, aus dem dann durch Corruption Sal ammoniacum geworden ist.

Das freie Ammoniak gewinnt man durch Einwirkung starker Basen, z. B. Calciumhydrat, Kaliumhydrat, Natriumhydrat, auf Ammoniaksalze.

Man bringt in einen gläsernen Kolben a — bei grösseren Mengen benutzt man vortheilhaft einen Papin'schen Topf — 5 Th. gepulvertes Chlorammonium (Salmiak), fügt 7 Th. zu Pulver gelöschten Kalk und durch das Trichterrohr c etwa 10 Th. Wasser hinzu, rührt gut durcheinander und wärmt den überall gut schliessenden Apparat langsam an. Das sich entwickelnde Ammoniakgas gelangt durch das Rohr b in die mit wenig Wasser gefüllte Waschflasche d und entweicht durch das Ableitungsrohr e, worauf es entweder als solches aufgefangen oder in ein Gefäss mit Wasser f geleitet werden kann. — Die Bildung des Ammoniakgases erfolgt nach der Gleichung



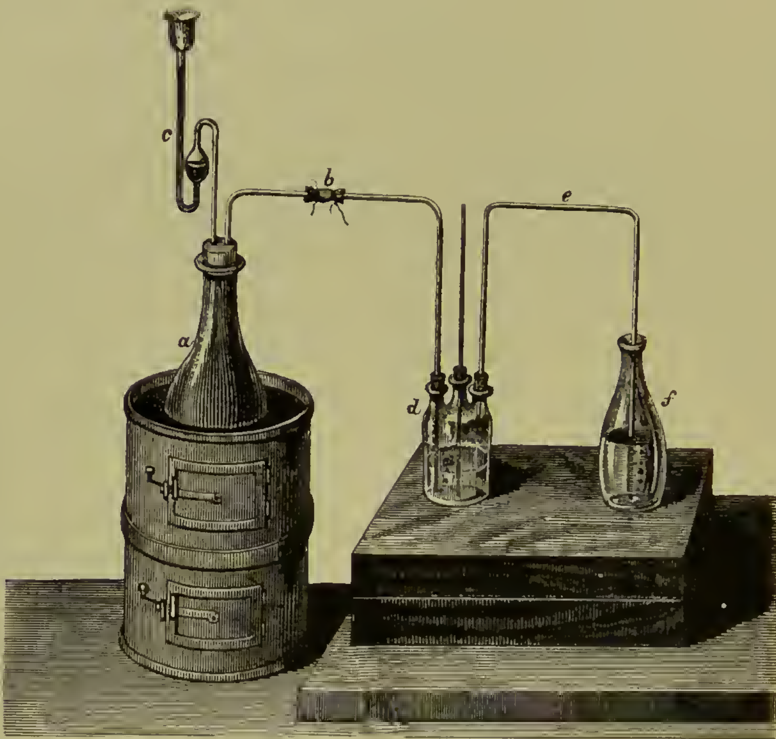
$$\underset{\text{Chlorammonium.}}{2\,NH_4Cl} + \underset{\text{Calciumhydrat.}}{Ca(OH)_2} = 2\,H_2O + \underset{\text{Calciumchlorid.}}{CaCl_2} + 2\,NH_3.$$

Soll es aufgefangen werden, so kann dies über Quecksilber geschehen. Getrocknet wird das Ammoniak durch Ueberleiten über gebrannten Kalk. Chlorcalcium lässt sich hierzu nicht anwenden, da es mit dem Ammoniak eine Verbindung eingeht.

Das Ammoniak ist ein farbloses Gas von eigenthümlich stechendem, die Schleimhäute reizendem Geruche. Sein spec. Gewicht auf Luft = 1 bezogen beträgt 0,591. Durch Abkühlung und Druck verdichtet es sich zu flüssigem Ammoniak. Dieses absorbirt beim Verdampfen eine grosse Wärmemenge, erzeugt also Kälte und dient daher bei der Carré'schen Eismaschine zur Erzeugung von künstlichem Eis.

In Wasser ist das Ammoniak ausserordentlich leicht löslich. 1 Vol. Wasser absorbirt bei 0 ° C. und 760 mm Druck 1050 Vol.

Fig. 10.



Ammoniakgas. Das spec. Gewicht einer wässrigen Ammoniaklösung nimmt mit steigendem Ammoniakgehalt ab.

Das in der Grossindustrie gewonnene Ammoniak entstammt gegenwärtig fast gänzlich der trockenen Destillation der Steinkohlen zum Zwecke der Leuchtgasfabrikation. Obgleich die Steinkohlen nur etwa 1,4 % Stickstoff enthalten, so wird der Bedarf an Ammoniak bei der grossen Ausdehnung dieser Industrie doch fast vollkommen durch dieselbe gedeckt.

Bei der Destillation der Kohle bilden sich neben dem Leuchtgase auch Dämpfe, welche beim Abkühlen im Condensator sich zu einer Flüssigkeit, dem sogen. Ammoniakwasser verdichten. Ein Theil des freien Ammoniaks aber bleibt auch nach dieser Operation dem Leuchtgase beigemischt und wird im sogen. Scrubber durch Waschen mit herunterrieselndem Wasser entfernt.

Die vereinigten ammoniakhaltigen Wässer werden nun mit Schwefelsäure angesäuert und aus ihnen durch Verdampfen in Bleikesseln schwefelsaures Ammoniak gewonnen, welches weiter auf Ammoniak verarbeitet wird.

Unter dem Namen Liquor Ammonii caustici hat das Arzneibuch eine wässrige Lösung des Ammoniakgases von bestimmtem Gehalte aufgenommen.

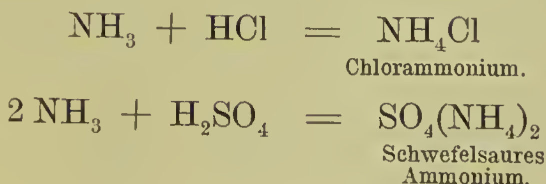
Liquor Ammonii caustici, Salmiakgeist, Ammoniakflüssigkeit $NH_3 + x\,H_2O$, wird durch Einleiten von reinem Ammoniakgas in destillirtes Wasser gewonnen. Es ist eine klare, farblose, stechend riechende, ohne Rückstand zu verdampfende Flüssigkeit von stark alkalischer Reaction. Ihr spec. Gewicht sei = 0,960. Bei Annäherung von Salzsäure bilde sie dichte weisse Nebel von Chlorammonium. Sie enthalte 10 % gasförmiges Ammoniak gelöst.

Prüfung. Man erkennt: Ammoniumcarbonat durch entstehende Trübung bei Zusatz von Kalkwasser. Metalle durch Färbung oder Niederschlag auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser (Zink = weiss, Blei, Kupfer, Eisen = dunkel). Calciumverbindungen durch Trübung mit Ammoniumoxalat. Zink durch weissen Niederschlag auf Zusatz von Schwefelwasserstoff nach dem Ansäuren mit Essigsäure. Schwefelsäure durch weissen Niederschlag auf Zusatz von Baryumnitrat zur essigsauren Flüssigkeit. Chlor durch Trübung der mit Salpetersäure angesäuerten und mit Silbernitratlösung versetzten Flüssigkeit. Brenzproducte durch Dunkelfärbung des Verdampfungsrückstandes der mit Salpetersäure neutralisirten Ammoniakflüssigkeit.

Wirkung und Anwendung. Wirkt innerlich in sehr starker Verdünnung excitirend, regt vorübergehend das Athmungscentrum an. Dient äusserlich als Riechmittel, bei Insektenstichen, zu reizenden Waschungen und Einreibungen, namentlich in Form von Linimenten. In grossen Dosen innerlich ätzend und toxisch. Gegenmittel: Essig.

Unter dem Namen *Liquor Ammonii Dzondii* war früher eine Lösung von Ammoniakgas in Spiritus officinell.

In chemischer Hinsicht ist das Ammoniak eine starke Base, welche mit allen Säuren Salze bildet. Die letzteren, welche unter den Metallen besonders abgehandelt werden sollen, entstehen durch einfache Addition von NH_3 zu den Säuren in nachstehend skizzirter Weise:



$$NH_3 + HCl = NH_4Cl$$

Chlorammonium.

$$2\,NH_3 + H_2SO_4 = SO_4(NH_4)_2$$

Schwefelsaures Ammonium.

Aus den Salzen wird durch stärkere Basen: Calciumhydroxyd $Ca(OH)_2$, Kaliumhydroxyd KOH, Natriumhydroxyd NaOH, das Ammoniak wieder in Freiheit gesetzt.

Reactionen. Freies Ammoniak bildet mit gasförmiger Salzsäure dichte weisse Nebel von Chlorammonium. — Es giebt mit Nessler'schem Reagens[1]) selbst in sehr starker Verdünnung noch einen gelbrothen Niederschlag oder eine deutliche Gelbfärbung. Liegen Ammoniaksalze vor, so geben diese die erstere Reaction (Nebel mit Salzsäure) erst, wenn man aus ihnen durch stärkere Basen (KOH, NaOH, $Ca[OH]_2$) das Ammoniak in Freiheit gesetzt hat.

Stickstoff und die Halogene.

Auch die Halogene geben mit dem Stickstoff Verbindungen, welche mit dem Ammoniak analog constituirt sind und, wenn sie auch eines speciellen Interesses für den Mediciner entbehren, hier erwähnt werden sollen.

Chlorstickstoff, NCl_3, scheidet sich in Form öliger Tropfen aus, wenn Chlorgas im Ueberschuss in wässriges Ammoniak geleitet wird. Dieser Körper ist ziemlich der gefährlichste, welchen die Chemie überhaupt kennt, da er sich bei der leisesten Berührung, oft schon beim blossen Stehen, ohne jede äussere Veranlassung, unter furchtbaren Explosionen zersetzt.

Jodstickstoff, NJ_3, entsteht beim Uebergiessen von gepulvertem Jod mit Ammoniak, oder beim Vermischen von alkoholischer Jodlösung (*Tinct. Jodi*) mit Ammoniak. Er bildet ein braunes Pulver, welches in feuchtem Zustande ziemlich ungefährlich ist; sobald es aber getrocknet ist, explodirt es bei der leisesten Berührung mit heftigem Knall. Der Arzt vermeide es daher, Jod oder Jodtinctur mit Ammoniak zusammen zu verordnen.

Die Oxyde und Säuren des Stickstoffs.

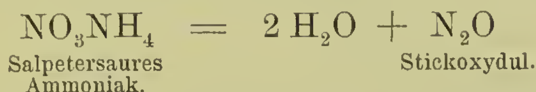
Der Stickstoff bildet mit Sauerstoff eine ganze Reihe von Oxyden, aber nur zwei derselben bilden entsprechende Hydrate.

---

[1]) *Nessler*'sches Reagens ist eine Auflösung von rothem Quecksilberjodid (*Hydrarg. bijodat. rubr.*) in Jodkalium, welcher ein gleiches Volumen starker Kali- oder Natronlauge zugesetzt ist.

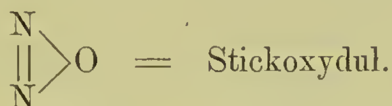
Oxyde.		Säurehydrate.
N_2O	Stickoxydul.	—
(N_2O_2)	$N{=}O$ Stickoxyd.	—
N_2O_3	Salpetrigsäure-Anhydrid.	NO_2H Salpetrige Säure.
N_2O_4	Untersalpetersäure-Anhydrid.	—
N_2O_5	Salpetersäure-Anhydrid.	NO_3H Salpetersäure.

Stickoxydul, N_2O, Nitro-Oxygengas, Lachgas, Lustgas, wird erhalten durch Erhitzen von salpetersaurem Ammoniak.



$$\underset{\text{Salpetersaures Ammoniak.}}{NO_3NH_4} = 2\,H_2O + \underset{\text{Stickoxydul.}}{N_2O}$$

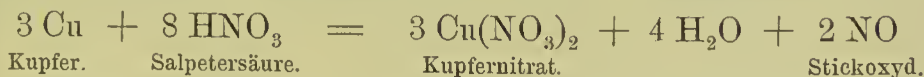
Die Constitution dieser Verbindung erklären wir uns in nachstehender Weise:



$$\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix} \!>\! O = \text{Stickoxydul.}$$

Es ist ein farbloses und geruchloses Gas, welches die Verbrennung ebenso energisch unterhält wie reiner Sauerstoff: Ein nur glimmender Holzspahn verbrennt in diesem Gase mit leuchtender Flamme u. s. w. Eingeathmet bewirkt dieses Gas einen rauschähnlichen Zustand, im weiteren Verlauf Bewusstlosigkeit; es dient daher unter dem Namen „Lachgas" als Anästheticum bei kleineren Operationen, z. B. beim Ausziehen von Zähnen. Mit Sauerstoff oder Luft gemischt ist es beständig und giebt keine höhere Oxydationsstufe.

Stickoxyd, NO, bildet sich beim Erwärmen von verdünnter Salpetersäure mit metallischem Kupfer oder Quecksilber.



$$\underset{\text{Kupfer.}}{3\,Cu} + \underset{\text{Salpetersäure.}}{8\,HNO_3} = \underset{\text{Kupfernitrat.}}{3\,Cu(NO_3)_2} + 4\,H_2O + \underset{\text{Stickoxyd.}}{2\,NO}$$

Es ist ein farbloses Gas. Körper, welche, wie Phosphor, beim Verbrennen eine hohe Hitze hervorbringen, verbrennen darin wie in reinem Sauerstoff; solche dagegen, welche eine nur geringe Hitze erzeugen, wie Schwefel, Kohle u. a., erlöschen in dieser Gasart. Wirkt eingeathmet giftig.

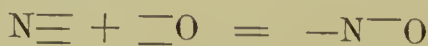
Mit Sauerstoff gemischt nimmt es diesen sofort auf und verwandelt sich in braune Dämpfe von Stickstoffdioxyd NO_2.



$$\underset{\text{Stickoxyd.}}{2\,NO} + O_2 = \underset{\text{Stickstoffdioxyd.}}{2\,NO_2}$$

Dieses Verhalten, schon beim Schwefelsäureprocess erwähnt, ist ausserordentlich wichtig und unterscheidet das Stickoxyd in ganz characteristischer Weise vom Stickoxydul.

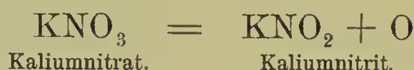
Hervorzuheben ist noch, dass die Constitution des Stickoxydes N═O durch die angenommene Werthigkeit von Stickstoff und Sauerstoff nicht erklärt werden kann,



und dass man diesen Körper daher zu den sog. ungesättigten, d. h. vorläufig nicht zu erklärenden Verbindungen zu rechnen pflegt.

Stickstofftrioxyd, N_2O_3, Salpetrigsäure-Anhydrid, wird erhalten durch Reduction der Salpetersäure beim Erwärmen mit leicht oxydirbaren Substanzen, wie Arsentrioxyd As_2O_3, Zucker, Stärke u. a. Es ist ein braunes Gas, welches sich zu einer dunkelblauen Flüssigkeit verdichten lässt. In Wasser löst sich das Gas ohne Färbung auf; die wässrige Lösung enthält wahrscheinlich das Hydrat, die

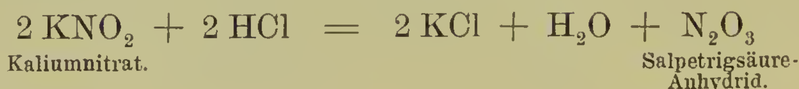
Salpetrige Säure, NO_2H, Acid. nitrosum. Dieselbe existirt als solche in freiem Zustande nicht. Dagegen kennt man wohlcharacterisirte Salze, welche sich von dieser Säure herleiten; dieselben werden Nitrite genannt und durch Glühen der salpetersauren Salze erhalten; so beispielsweise das Kaliumnitrit durch Glühen des Kaliumnitrates.



Aus diesem Grunde enthält das in manchen Gegenden noch als Hausmittel benutzte *Kalium nitricum tabulatum* (Salpeterkügelchen) stets wechselnde Mengen Kaliumnitrit. — Erleichtert wird übrigens die Darstellung der Nitrite durch Zusammenschmelzen der Nitrate mit leicht oxydirbaren Metallen, z. B. Blei.

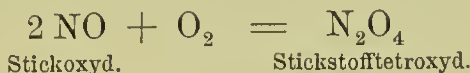


Versucht man aus den Salzen die freie salpetrige Säure abzuscheiden, z. B. durch Zufügung von Salzsäure, Schwefelsäure u. a., so zerfällt sie im Augenblicke des Entstehens in ihr Anhydrid und Wasser. Wirkt eingeathmet ebenfalls giftig.



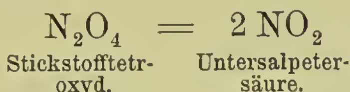
Reactionen. Die salpetrige Säure wirkt zugleich oxydirend und reducirend. Als Oxydationsmittel macht sie aus Jodkalium Jod frei, färbt also Jodkaliumstärkelösung blau. Als Reductionsmittel dagegen entfärbt sie die Lösung des Kaliumpermanganates und zwar schon in der Kälte (organische Substanzen entfärben sie im Allgemeinen erst beim Erwärmen).

Stickstofftetroxyd, N_2O_4, bildet sich durch Vereinigung von 2 Vol. Stickoxyd und 1 Vol. Sauerstoff.



$$2\,NO + O_2 = N_2O_4$$

Dieser Körper ist eine nur unter 0° C. beständige Flüssigkeit. Bei gewöhnlicher Temperatur spaltet er sich (dissociirt) und geht in ein braunes Gas, das Stickstoffdioxyd, früher auch Untersalpetersäure genannt, über.

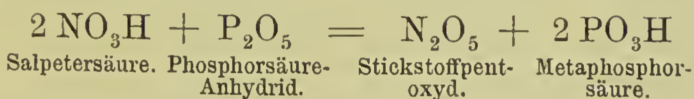


$$N_2O_4 = 2\,NO_2$$

Dieses Stickstoffdioxyd ist derjenige Körper, welchen wir bei den meisten Oxydationsprocessen mit Salpetersäure auftreten sehen, z. B. bei der Oxydation der Metalle und Metallsulfide und anderer Körper mittelst Salpetersäure. In solchen Fällen entstehen übrigens stets Gemenge, die neben Stickstoffdioxyd noch Salpetrigsäure-Anhydrid und Stickoxyd enthalten; man umfasst sie ganz allgemein mit dem Namen „niedrige Oxydationsstufen des Stickstoffs".

Sowohl das Stickstofftetroxyd als das Stickstoffdioxyd sind energische Oxydationsmittel und machen aus Jodkalium Jod frei. Hydrate bilden beide Verbindungen nicht.

Stickstoffpentoxyd, N_2O_5, Salpetersäure-Anhydrid. Wird erhalten durch Destillation von Salpetersäure mit Phosphorsäure-Anhydrid. Letzteres wirkt hier einfach Wasser entziehend.



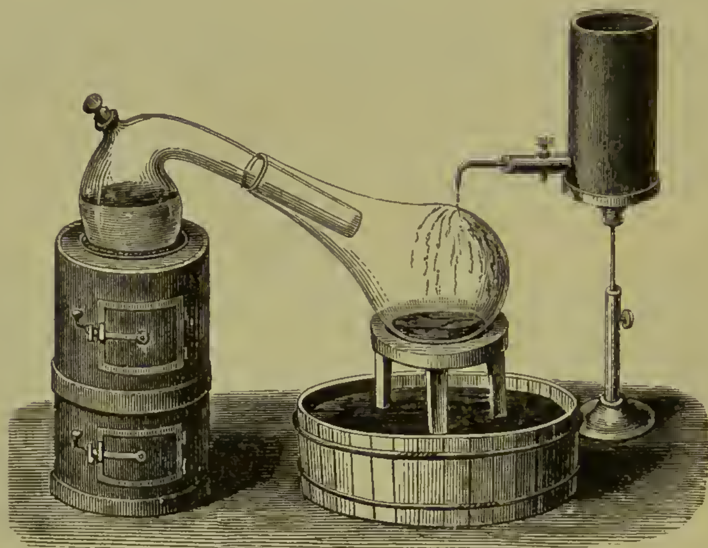
$$2\,NO_3H + P_2O_5 = N_2O_5 + 2\,PO_3H$$

Es bildet farblose, weisse Krystalle und ist für den Mediciner nur von theoretischem Interesse. In Wasser löst es sich zu Salpetersäure HNO_3.

Salpetersäure, NO_3H, kommt in der Natur nicht in freiem Zustande, sondern nur in Form von Salzen vor. Die natürlich vorkommenden Salze heissen Salpeter. Die wichtigsten sind der in Chili vorkommende Natron- oder Chilisalpeter, ferner der Kalisalpeter und der auf Aborten gemeiniglich aus den Wänden herauskrystallisirende Kalksalpeter. Die Darstellung der Salpetersäure geschieht durch Erhitzen, bezw. Destillation von Natriumnitrat mit Schwefelsäure. Theoretisch würde 1 Molekül Schwefelsäure genügen, um 2 Moleküle salpetersaures Natrium zu zersetzen.

In der Praxis jedoch wendet man gleiche Moleküle, also einen

Fig. 11.

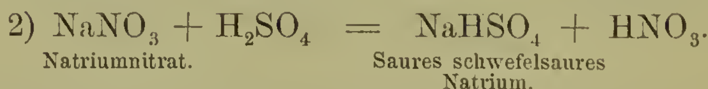


Ueberschuss von Schwefelsäure, an, weil dann die Entbindung der Salpetersäure bei niederer Temperatur vor sich geht und deswegen die gläsernen Apparate geringerer Gefahr ausgesetzt sind, endlich weil sich bei niederer Temperatur die Salpetersäure nicht so bedeutend zersetzt. An Stelle des neutralen Natriumsulfates erhält man als Nebenproduct in diesem Falle natürlich das saure Salz.



1) $2\,NaNO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2\,HNO_3$

Natrium-nitrat. — Schwefel-säure. — Neutrales Natriumsulfat. — Salpetersäure.



2) $NaNO_3 + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HNO_3$.

Natriumnitrat. — Saures schwefelsaures Natrium.

Bei Anwendung reiner Materialien erhält man auch eine reine Säure; bei Benutzung von rohem Chilisalpeter enthält das Destillat

zum Theil die in diesem enthaltenen Verunreinigungen, z. B. Jod und Chlor.

Darstellung. In eine tubulirte Glasretorte bringt man 10 Th. Natronsalpeter (*Natrium nitricum*) und giesst mit Hülfe eines Trichters 12 Th. conc. Schwefelsäure auf. Die Retorte wird nun in eine Sandcapelle eingesetzt und mit einer Vorlage, welche gekühlt werden kann, nicht zu dicht verbunden. Man heizt vorsichtig an und steigert die Hitze langsam. Die zuerst übergehenden Antheile werden von Zeit zu Zeit auf Chlor geprüft, indem man eine Probe mit Wasser verdünnt und mit Silbernitrat versetzt. Entsteht mit diesem keine Trübung mehr, so wechselt man die Vorlage und sammelt die nun noch übergehende Säure gesondert. — Das erhaltene Destillat ist eine mehr oder weniger wasserhaltige Salpetersäure, es enthält ausserdem noch wechselnde Mengen Stickstoffdioxyd NO_2 gelöst und ist aus letzterem Grunde in der Regel gelb gefärbt. Um das Stickstoffdioxyd (Untersalpetersäure NO_2) zu entfernen, erhitzt man die Säure entweder bis sie farblos geworden ist, oder man leitet mit einer Strahlpumpe einen raschen Luftstrom durch, welcher dasselbe zum Theil mechanisch hinweg nimmt, zum Theil zu Salpetersäure oxydirt.

Die reine wasserfreie Salpetersäure ist eine farblose Flüssigkeit, deren spec. Gewicht bei 15 ° C. = 1,530 ist. Mit Wasser ist sie in jedem Verhältnisse mischbar. Da sich eine solche conc. Säure aber nur kurze Zeit ohne Zersetzung aufbewahren lässt, vielmehr sich bald durch gebildetes Stickstoffdioxyd (NO_2) gelb färbt, so pflegt man unter dem Namen Salpetersäure wässrige Lösungen von Salpetersäure vorräthig zu halten, welche diesen Uebelstand in geringerem Maasse zeigen. Aus dem spec. Gewicht solcher Lösungen kann man mit ziemlicher Sicherheit auf den Gehalt an Salpetersäure schliessen.

Acidum nitricum, Reine Salpetersäure, ist eine klare, farblose, in der Hitze vollkommen flüchtige Flüssigkeit. Ihr spec. Gewicht betrage 1,153, was einem Gehalte von 25 % HNO_3 entspricht. Wird metallisches Kupfer mit der Säure erwärmt, so löst es sich unter Bildung rothbrauner Dämpfe auf. Hierbei bildet sich ursprünglich farbloses Stickoxyd NO, welches durch den Sauerstoff der Luft zu Stickstoffdioxyd (Untersalpetersäure NO_2) oxydirt wird. Der Name Scheidewasser für die rohe Salpetersäure des Handels rührt daher, dass aus einer Legirung von Gold und Silber

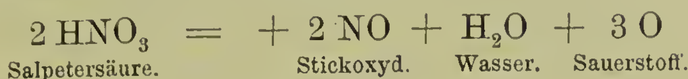
durch Salpetersäure nur das Silber gelöst wird, während das Gold ungelöst zurückbleibt, wodurch früher eine sehr erwünschte Scheidung dieser beiden Metalle ermöglicht wurde. Therapeutich wird Salpetersäure nur höchst selten verwendet, dagegen als Reagens auf Eiweiss oft benützt.

Prüfung. Die mit dem 5fachen Volumen Wasser verdünnte Säure darf weder durch Schwefelwasserstoff (Metalle), noch durch Silbernitrat (Chlor) verändert, noch durch Baryumnitrat innerhalb 5 Minuten mehr als opalisirend getrübt erscheinen (Schwefelsäure). — Wird die mit 2 Raumtheilen Wasser verdünnte Salpetersäure mit Chloroform ausgeschüttelt, so darf dieses sich nicht violett färben, auch nicht, wenn man ein in die Säureschicht hinein ragendes Stückchen Zink zufügt. (Jod; der Zinkzusatz bezweckt, nascirenden Wasserstoff zu erzeugen, welcher vorhandene Jodsäure in Jodwasserstoff überführen soll. $JO_3H + 5\,HJ = 3\,H_2O + 6\,J$.) — 10 ccm der mit Wasser (1 = 10) verdünnten Säure dürfen durch Zusatz von 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort blaugefärbt werden (Berliner Blau = Eisen). Ueber die maassanalytische Bestimmung s. Maassanalyse.

Acidum nitricum fumans, rothe rauchende Salpetersäure. Zur Darstellung dieser Säure destillirt man ein Gemisch von 2 Mol. Natriumnitrat mit 1 Mol. Schwefelsäure. Da unter diesen Umständen die Reaction erst bei viel höherer Temperatur, 200—300 ^{0}, verläuft, so findet erhebliche Zersetzung der Salpetersäure statt, und man erhält ein Destillat, welches etwa 85—90 % HNO_3, ausserdem Wasser und Stickstoffdioxyd (Untersalpetersäure NO_2) enthält, wegen des Gehaltes an letzterer Verbindung stark gelbbraun gefärbt ist und an der Luft gelbrothe Dämpfe ausstösst. — Die rauchende Salpetersäure ist ein sehr starkes Oxydationsmittel. Sie findet medicinisch nur in höchst seltenen Fällen äusserliche Anwendung als Aetzmittel (z. B. bei Warzen). In der Analyse wird sie bisweilen zum Oxydiren benutzt. In der Technik dient sie namentlich zum Aetzen von Metallen und zur Darstellung verschiedener Nitroverbindungen. Auf organische Stoffe, z. B. Holz, Stroh, Papier, ist ihre Einwirkung eine äusserst energische, die sich bis zur Entzündung steigern kann. Da derartige Unfälle beim Transport sich in der That wiederholt ereigneten, so ist die Beförderung der rothen rauchenden Salpetersäure gegenwärtig nur in Kieselguhr-Verpackung zugelassen.

Die Salpetersäure ist eine einbasische Säure; sie bildet daher vorzugsweise neutrale Salze. Dieselben werden Nitrate genannt. In chemischer Beziehung ist sie, namentlich in concentrirtem Zustande

und in der Wärme, ein kräftiges Oxydationsmittel. Sie selbst geht dabei in niedere Oxyde des Stickstoffs über.



$$\underset{\text{Salpetersäure.}}{2\,HNO_3} = + \underset{\text{Stickoxyd.}}{2\,NO} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{3\,O}$$

In Folge ihrer oxydirenden Eigenschaften wird sie angewendet bei der Fabrikation der Schwefelsäure, der Phosphorsäure, der Arsensäure und vieler anderer chemischer Präparate.

Aqua regis, *Acidum chloro-nitrosum*, Königswasser, ist eine Mischung von 1 Th. Salpetersäure und 3 Th. Salzsäure. Ihren Namen hat sie davon erhalten, dass sie den König der Metalle, das Gold, aufzulösen im Stande ist. Ihre chemische Wirkung beruht auf der Bildung von Chlor. Das Königswasser wird bisweilen äusserlich — als Zusatz zu reizenden Fussbädern — verordnet. 30—50 g für ein Fussbad, das in hölzernen Wannen zu nehmen ist.

Reactionen auf Salpetersäure. Sie entfärbt Indigolösung in der Hitze. — Sie färbt Morphium- und Brucinsalze roth. — Eine Lösung von Diphenylamin in conc. Schwefelsäure wird schon durch sehr geringe Mengen von Salpetersäure blau gefärbt. — Mischt man conc. Schwefelsäure mit etwas Ferrosulfatlösung (*Ferrum sulfuricum*) und schichtet hierauf eine Salpetersäure oder deren Salze enthaltende Flüssigkeit, so entsteht an der Berührungszone ein rothbrauner Ring.

Phosphor.

P = 31.

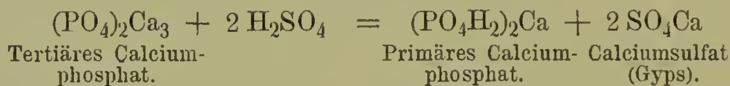
Der Phosphor kommt in der Natur nicht frei vor, dagegen ist er in Form von Verbindungen weit verbreitet. Er findet sich als phosphorsaures Calcium $Ca_3(PO_4)_2$ im Apatit und Phosphorit. Durch Verwitterung dieser Mineralien gelangen die phosphorsauren Salze in die Ackerkrume und werden aus dieser von den Pflanzen aufgenommen und zur Bildung complicirterer unorganischer und organischer Verbindungen benutzt. Vornehmlich enthalten die Samen der Pflanzen grosse Mengen phosphorsaurer Verbindungen. Im thierischen Organismus besteht das ganze Knochengerüst zum grossen Theile aus phosphorsaurem Calcium. Erhebliche Mengen der in den Nahrungsmitteln erhaltenen Phos-

phorverbindungen werden vom thierischen Organismus durch den Urin und die Fäces in Form phosphorsaurer Salze wieder abgeschieden und gelangen so als Dünger in die Ackerkrume zurück.

Der Phosphor wurde zuerst im Jahre 1669 von dem Hamburger Alchemisten *Brand* durch Destillation von eingedampftem Urin erhalten; im Jahre 1769 lehrte *Scheele* in Schweden seine Darstellung aus den Knochen. Den Namen Phosphor erhielt der neue Körper von seiner Eigenschaft im Dunklen zu leuchten — φωσφόρος, d. h. Lichtträger.

Auch gegenwärtig noch erfolgt die Darstellung des Phosphors aus den Knochen in nachstehend skizzirter Weise.

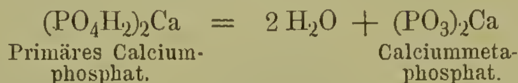
Die Knochen werden, um das Fett aus ihnen zu gewinnen, zunächst mit Schwefelkohlenstoff oder Benzin extrahirt, hierauf werden sie, um die Leimsubstanzen zu gewinnen, mit Wasser gekocht und alsdann in Flammöfen weiss gebrannt. Die so erhaltene „Knochenasche" besteht der Hauptsache nach aus tertiärem phosphorsaurem Calcium $(PO_4)_2Ca_3$. Sie wird mit ²/₃ ihres Gewichtes englischer Schwefelsäure erwärmt, und man erhält unlöslichen Gyps $CaSO_4$ und lösliches primäres phosphorsaures Calcium $(PO_4H_2)_2Ca$.



$$(PO_4)_2Ca_3 + 2\,H_2SO_4 = (PO_4H_2)_2Ca + 2\,SO_4Ca$$

Tertiäres Calciumphosphat. — Primäres Calciumphosphat. — Calciumsulfat (Gyps).

Man filtrirt die Lösung des primären Calciumphosphates von dem unlöslichen Gyps ab, vermischt sie mit Holzkohle, verdampft sie in Bleipfannen bis zur Trockne und erhitzt den Rückstand zur Rothgluth. Durch diese Operation wird das primäre Calciumphosphat in Calciummetaphosphat umgewandelt.



$$(PO_4H_2)_2Ca = 2\,H_2O + (PO_3)_2Ca$$

Primäres Calciumphosphat. — Calciummetaphosphat.

Die Mischung von Calciummetaphosphat und Kohle wird nun aus Retorten von feuerfestem Thon bei Weissglühhitze destillirt. Die Hälfte der Phosphorsäure wird von der Kohle zu Phosphor reducirt, welcher überdestillirt und unter Wasser aufgefangen wird. Die Kohle selbst verbrennt dabei zu Kohlenoxyd. Die andere Hälfte der Phosphorsäure bleibt in der Retorte als Calciumpyrophosphat $P_2O_7Ca_2$ zurück.



$$2\,(PO_3)_2Ca + 5\,C = 5\,CO + P_2O_7Ca_2 + 2\,P$$

Calciummetaphosphat. — Calciumpyrophosphat.

Da der so gewonnene Phosphor nicht ganz rein ist, so wird er nochmals aus gusseisernen Retorten destillirt, unter Wasser geschmolzen, durch Leder gepresst und in Stangenform gebracht. Er kommt in den Handel als:

Gelber Phosphor meist in zugelötheten Blechbüchsen. Derselbe ist ein wachsglänzender, durchscheinender Körper, von weisslicher oder gelblichweisser Farbe. Bei mittlerer Temperatur ist

er wachsweich und lässt sich bequem schneiden, bei niederer Temperatur ist er spröde und brüchig. Er schmilzt bei 44 ⁰ C. und siedet bei 290 ⁰. Durch Einwirkung des Sonnenlichtes bedeckt er sich mit einer undurchsichtigen röthlichen Schicht, die wahrscheinlich aus amorphem Phosphor besteht.

An feuchter Luft oxydirt sich der Phosphor bei niederer Temperatur langsam zu phosphoriger Säure PO_3H_3: er zerfliesst. Dabei entwickelt er einen eigenthümlichen knoblauchartigen Geruch und leuchtet im Dunkeln. Der Geruch ist dem Umstande zuzuschreiben, dass die umgebende Luft ozonisirt ist. — Auf etwa 60 ⁰ C. an der Luft erwärmt entzündet sich der Phosphor und verbrennt zu Phosphorsäure-Anhydrid P_2O_5. Mit Wasserdämpfen ist er flüchtig, worauf sich ein Verfahren zum Nachweise von Phosphor gründet. (*Mitscherlich*'scher Phosphornachweis.)

In Wasser ist Phosphor unlöslich, wenig löslich in Alkohol und Aether, fetten und ätherischen Oelen, am allerbesten löst er sich in Schwefelkohlenstoff.

Neben seiner medicinischen Anwendung wird er benutzt zur Bereitung von Gift gegen Mäuse und Ratten, zur Darstellung von Zündhölzern, als Zusatz zu Bronzelegirungen (Phosphorbronze).

Die giftigen Eigenschaften des Phosphors sind bekannt; nicht minder gefährlich als das Einnehmen von Phosphor sind auch Phosphorbrandwunden. Als Gegengift wird gegenwärtig innerlich verharztes Terpentinöl gegeben. Bei Phosphorbrandwunden wird Höllensteinlösung applicirt. Aufbewahrung: Unter Wasser an einem kühlen Orte, sehr vorsichtig.

Ausser diesem gelben oder krystallinischen Phosphor ist noch eine andere, allotrope Modification bekannt:

Der rothe oder amorphe Phosphor wurde im Jahre 1845 von *Schrötter* in Wien entdeckt und wird gewonnen, indem man gewöhnlichen Phosphor längere Zeit entweder unter Luftabschluss oder unter Kohlensäuredruck bei 240 ⁰—250 ⁰ erhitzt. Er ist ein rothbraunes Pulver, welches nicht giftig ist, sich erst bei 260 ⁰ entzündet (es geht nämlich diese Modification bei 260 ⁰ C. wieder in die gelbe über) und in Schwefelkohlenstoff unlöslich ist. Seine Hauptanwendung findet er zur Darstellung der Reibflächen der sog. schwedischen Feuerzeuge. Die Reibflächen derselben bestehen aus einer Mischung von gleichen Theilen amorphem Phosphor und Schwefelantimon, welche mit etwas Gummischleim angerührt ist.

Wirkung und **Anwendung.** Amorpher, rother Phosphor gilt als ungiftig, der gelbe Phosphor wirkt schon in kleinen Gaben als Gift. In sehr kleinen Gaben längere Zeit gegeben bewirkt er mächtige Entwickelung der compacten Knochensubstanz an den langen Röhrenknochen, wird daher als Specificum gegen Rhachitis, am besten in Oel gelöst gegeben. Grösste Einzelgabe 0,001 g, grösste Tagesgabe 0,005 g. Bei chronischer Vergiftung entsteht die sog. Phosphornekrose, d. i. Nekrose der Kieferknochen. Gegenmittel: verharztes Terpentinöl und Kupfersulfat.

Phosphor und Wasserstoff.

Die Phosphorwasserstoffe.

Der Phosphor bildet mit dem Wasserstoff drei Verbindungen:

PH_3 gasförmiger Phosphorwasserstoff,
P_2H_4 flüssiger "
P_4H_2 fester "

In der Regel erhält man bei der Darstellung der Phosphorwasserstoffe ein Gemenge von allen drei Verbindungen. Ist in einem solchen flüssiger Phosphorwasserstoff, wenn auch nur in Spuren, vorhanden, so tritt bei Berührung mit Luft Selbstentzündung ein.

Darstellung. Durch Erhitzen von Phosphor mit Natron- oder Kalilauge entweicht ein Gemenge von Phosphorwasserstoffen, im Rückstand bleibt unterphosphorigsaures Natrium oder Kalium.

Auch durch Zersetzen von Phosphorcalcium mit Säuren werden Phosphorwasserstoffe erhalten. Darauf beruht der bekannte chemische Unfug, Irrlichter nachzuahmen. Man wirft nämlich etwas Phosphorcalcium in Wasser. Allmählig zersetzt sich dieses und giebt in kürzeren oder längeren Zwischenräumen kleine von Phosphorwasserstoff herrührende Flämmchen.

Verbindungen des Phosphors mit den Halogenen.

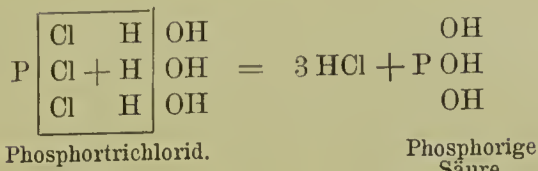
Der Phosphor vereinigt sich den Halogenen direct und zwar je nach den Mengenverhältnissen, in denen die Halogene angewendet werden, zu Verbindungen nach den Formeln PX_3 und PX_5. Bekannt sind:

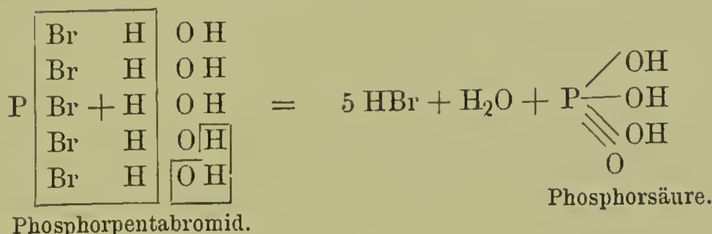
PCl_3 Phosphortrichlorid. PBr_3 Phosphortribromid. PJ_3 Phosphortrijodid.
PCl_5 Phosphorpentachlorid. PBr_5 Phosphorpentabromid. — —

Die Chlorverbindungen werden erhalten durch Einleiten von Chlorgas in eine Lösung von gelbem Phosphor in Schwefelkohlenstoff, die Brom- und Jodverbindungen durch einfaches Mischen von amorphem Phosphor mit Brom, bezw. Jod.

Wichtig sind diese Körper deswegen, weil sie mit Wasser behandelt die Halogenwasserstoffsäuren geben, und zwar resultirt bei den Verbindungen nach der Formel PX_3 nebenbei noch Phosphorige Säure, während die

nach der Formel PX_5 zusammengesetzten mit Wasser Phosphorsäure liefern.





Oxyde und Säuren des Phosphors.

Der Phosphor bildet mit Sauerstoff, bezw. der Hydroxylgruppe —OH, zwei Oxyde und drei Säuren.

Oxyde.		Säuren.	
—		PO_2H_3	Unterphosphorige Säure.
P_2O_3	Phosphorigsäure-Anhydrid.	PO_3H_3	Phosphorige Säure.
P_2O_5	Phosphorsäure-Anhydrid.	PO_4H_3	(Ortho) Phosphor-Säure.

Von der Orthophosphorsäure leiten sich noch zwei Anhydridsäuren durch Wasserabspaltung her:

$P_2O_7H_4$ Pyrophosphorsäure,
PO_3H Metaphosphorsäure,

welche bei der Orthophosphorsäure abgehandelt werden sollen.

Unterphosphorige Säure, PO_2H_3, *Acidum hypophosphorosum.* Dieselbe wird dargestellt durch Zerlegen ihres Baryumsalzes mittelst Schwefelsäure und nachheriges Einengen mittelst der Luftpumpe. Sie bildet einen stark sauren Syrup.

Die Alkalisalze dieser Säure werden erhalten durch Erhitzen von Phosphor mit ätzenden Alkalien, z. B. Kalihydrat, Natronhydrat (Baryumhydrat). Nebenbei bilden sich, wie schon bemerkt wurde, Phosphorwasserstoffe.

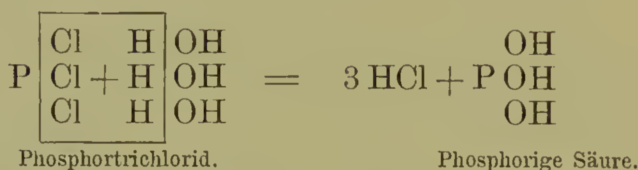
Die unterphosphorige Säure ist, trotzdem sie drei Wasserstoffatome enthält, nur eine einbasische Säure, denn nur eines der drei H-Atome ist gegen Metall ersetzbar. Die Salze dieser Säure heissen im Allgemeinen „Hypophosphite". In der Arzneikunde werden angewendet: Natriumhypophosphit NaH_2PO_2, *Natrium hypophosphorosum*, und Calciumhypophosphit, *Calcaria hypophosphorosa* $(PO_2H_2)_2$ Ca.

In chemischer Hinsicht ist diese Säure ein ungemein kräftiges Reductionsmittel, indem sie die Neigung hat, Sauerstoff aufzunehmen und in Phosphorsäure überzugehen. Aus Quecksilber- und Silbersalzen scheidet sie die Metalle

aus, Schwefelsäure reducirt sie zu schwefeliger Säure, zu Schwefel, ja bis zu Schwefelwasserstoff.

Phosphortrioxyd, P_2O_3, Phosphorigsäure-Anhydrid. Dieser Körper entsteht, wenn man trockne Luft langsam über schwach erhitzten Phosphor leitet. Es ist ein weisses Pulver, das aus der Luft leicht Sauerstoff und Feuchtigkeit aufnimmt und in Phosphorsäure übergeht. In Wasser löst es sich zu phosphoriger Säure.

Phosphorige Säure, PO_3H_3, *Acid. phosphorosum.* Diese bildet sich neben Phosphorsäure bei langsamer Oxydation des Phosphors an feuchter Luft bei mittlerer (Keller-) Temperatur. Siehe Phosphorsäure. — Rein wird sie durch Zersetzen von Phosphortrichlorid mit Wasser erhalten.



$$P\begin{array}{l}Cl\\Cl\\Cl\end{array} + \begin{array}{l}H\,OH\\H\,OH\\H\,OH\end{array} = 3\,HCl + P\begin{array}{l}OH\\OH\\OH\end{array}$$

Phosphortrichlorid. Phosphorige Säure.

Sie bildet farblose, in Wasser leicht lösliche Krystalle. Die phosphorige Säure ist trotz ihrer 3 H-Atome eine nur zweibasische Säure, denn nur zwei der Wasserstoffatome sind durch Metall vertretbar. Sie bildet saure und neutrale Salze.

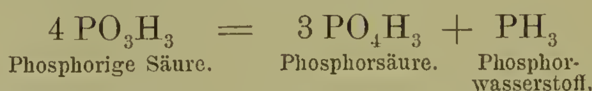


PO_3H_2Na — Saures Natriumphosphit. PO_3HNa_2 — Neutrales Natriumphosphit.

Die Salze werden Phosphite genannt. In chemischer Hinsicht besitzt die phosphorige Säure ebenfalls reducirende Eigenschaften, wenn auch nicht in so hohem Grade als die unterphosphorige Säure. Medicinisch wird sie nicht verwendet.

Reactionen. Quecksilber und Silbersalze werden zu Metall reducirt, Kaliumpermanganatlösung wird entfärbt.

Beim Glühen zerfällt sie in Phosphorsäure und in mit grüner Flamme verbrennenden Phosphorwasserstoff.



$$4\,PO_3H_3 = 3\,PO_4H_3 + PH_3$$

Phosphorige Säure. Phosphorsäure. Phosphorwasserstoff.

Phosphorpentoxyd, P_2O_5, Phosphorsäure-Anhydrid, *Acid. phosphoric. anhydricum,* wird erhalten durch Verbrennen von Phosphor im Sauerstoffstrome oder in einem trocknen Luftstrome. Im

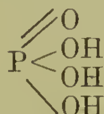
Kleinen lässt sich der Versuch ganz gefahrlos durch Verbrennen von Phosphor unter einer gut schliessenden Glasglocke ausführen. Das Phosphorpentoxyd bildet hygroskopische weisse Flocken, die an der Luft zerfliessen. In heissem Wasser löst es sich auf zu Orthophosphorsäure PO_4H_3, in kaltem Wasser zu Metaphosphorsäure PO_3H.

Reducirende Eigenschaften mangeln diesem Körper; er unterscheidet sich dadurch von dem ihm physikalisch ähnlichen Phosphortrioxyd P_2O_3. In der Heilkunde kaum noch angewendet, wird er in der Chemie vielfach zum Trocknen von Gasen, zum Entwässern von Chloroform etc. benutzt.

Die Phosphorsäuren.

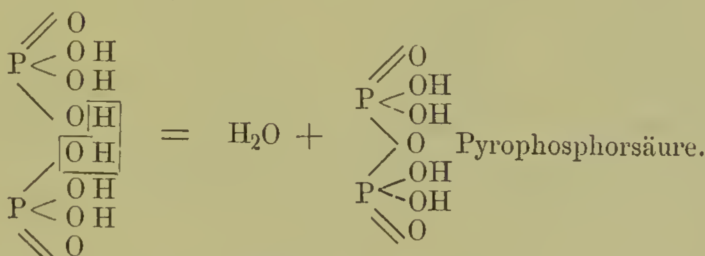
Wie schon eingangs dieses Capitels erwähnt wurde, kennen wir drei Modificationen der Phosphorsäure, welche zu einander in einem sehr einfachen und durchsichtigen Verhältniss stehen:

1) Die normale oder Orthophosphorsäure PO_4H_3



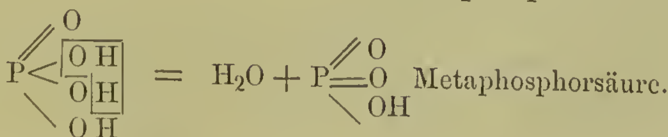
ist diejenige, von welcher sich die beiden anderen Modificationen ableiten lassen.

2) Die Pyrophosphorsäure $P_2O_7H_4$ entsteht dadurch, dass zwei Moleküle der Orthophosphorsäure unter Austritt von Wasser sich verbinden;



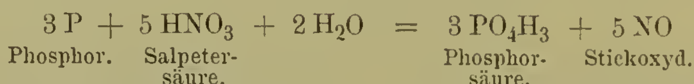
es ist daher die Pyrophosphorsäure das extramolekulare Anhydrid der Orthophosphorsäure.

3) Die Metaphosphorsäure PO_3H entsteht dadurch, dass aus einem Molekül Orthophosphorsäure Wasser austritt; sie ist also als das intramolekulare Anhydrid der Orthophosphorsäure anzusehen.



Der eben angeführte Zusammenhang der drei Phosphorsäuren wird dadurch bestätigt, dass in der That beim Erhitzen von Orthophosphorsäure unter Abgabe von Wasser Pyro- und Metaphosphorsäure gebildet werden. Umgekehrt können diese aber durch Erhitzen mit Wasser wieder in Orthophosphorsäure übergeführt werden.

Orthophosphorsäure, PO_4H_3, wird am zweckmässigsten durch Oxydation von Phosphor mit Salpetersäure dargestellt. — In einer tubulirten Retorte mit Vorlage wird 1 Th. Phosphor mit 12—14 Th. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.2 auf einer Temperatur von etwa 70° C. gehalten. Die überdestillirte Salpetersäure wird immer wieder in die Retorte zurückgegossen. Man setzt das Erhitzen so lange fort, bis der Phosphor gelöst ist und eine gezogene Probe Kaliumpermanganat nicht mehr entfärbt, bis also keine phosphorige Säure mehr vorhanden ist.



$$\underset{\text{Phosphor.}}{3\,P} + \underset{\text{Salpetersäure.}}{5\,HNO_3} + 2\,H_2O = \underset{\text{Phosphorsäure.}}{3\,PO_4H_3} + \underset{\text{Stickoxyd.}}{5\,NO}$$

Ist dies der Fall, so destillirt man den Ueberschuss der Salpetersäure möglichst ab, bringt den Rückstand in eine Porzellanschale und erhitzt ihn so lange, bis alle Salpetersäure verjagt ist. Hierauf löst man ihn in einer nicht zu kleinen Menge heissem Wasser, leitet in die heisse Lösung, um Arsenverbindungen zu entfernen, Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein und lässt die Flüssigkeit wohl verstopft an einem warmen Orte mehrere Tage stehen. Die von dem ausgeschiedenen Schwefelarsen abfiltrirte Flüssigkeit wird eingedampft und, um alle Schwefelverbindungen zu entfernen, geglüht. Der erkaltete Glührückstand, der zum Theil aus Pyro- und Metaphosphorsäure besteht, wird in Wasser gelöst und die Lösung, um die letztgenannten Säuren in Orthophosphorsäure zu verwandeln, längere Zeit gekocht. — In der Grosstechnik kürzt man dieses Verfahren dadurch ab, dass man den Phosphor zuerst an der Luft verbrennen lässt, die Verbrennungsproducte dann mit Salpetersäure so zu sagen nachoxydirt und, wie eben beschrieben, weiter verarbeitet.

In wasserfreiem Zustande bildet die Orthophosphorsäure farblose, säulenartige rhombische Krystalle, die sehr leicht zerfliesslich sind. Das Arzneibuch hat unter dem Namen *Acidum phosphoricum* eine wässrige Lösung der Orthophosphorsäure recipirt.

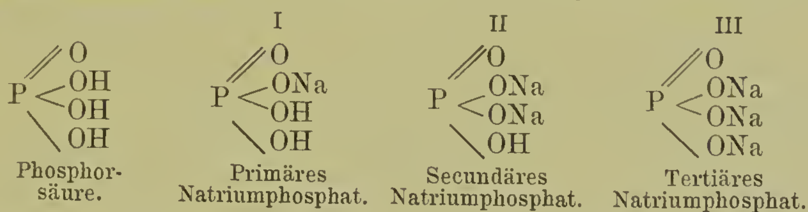
Acidum phosphoricum, Phosphorsäure. Eine klare, farb- und geruchlose Flüssigkeit, deren spec. Gewicht = 1,154 ist, was einem Gehalt von 25% an der Verbindung PO_4H_3 entspricht. Nach dem Neutralisiren der Säure mit Natriumcarbonat entsteht auf Zusatz von Silbernitrat gelbes, in Ammoniak und in Salpetersäure lösliches Silberphosphat.

Prüfung. Sie darf durch Silbernitrat weder in der Kälte noch beim Erwärmen (weisse Trübung in der Kälte = Chlor, bräunlich-schwarze Abscheidung beim Erwärmen — metall. Silber — Phosphorige Säure) und durch Schwefelwasserstoff auch nach Ablauf längerer Zeit nicht verändert

werden (Metalle, ferner Arsen). — Mit drei Raumtheilen Wasser verdünnt soll sie weder durch Baryumnitrat (Schwefelsäure, aus dem Phosphor selbst oder aus dem bei der Darstellung benutzten Schwefelwasserstoff stammend), noch nach dem Uebersättigen mit Ammoniakflüssigkeit durch Ammoniumoxalat verändert werden (Calciumverbindungen, namentlich in Phosphorsäure aus phosphorsaurem Calcium, ex ossibus, enthalten). — Mit dem vierfachen Volumen Alkohol gebe sie eine klare Mischung (Trübung könnte von Kieselsäure und Phosphaten der Alkalien herrühren). — Wird über eine Mischung von 2 ccm Phosphorsäure mit 2 ccm conc. Schwefelsäure 1 ccm Ferrosulfatlösung geschichtet, so darf an der Berührungsschicht keine dunkle Zone entstehen (Salpetersäure). — Wird 1 ccm Phosphorsäure mit 3 ccm Zinnchlorürlösung vermischt, so darf im Laufe einer Stunde eine Färbung nicht eintreten (Arsen; die dunkle Färbung rührt von metallischem Arsen her).

Grosse Mengen Phosphorsäure werden gegenwärtig durch directe Zersetzung von Knochenasche oder mineralischem Calciumphosphat mit Schwefelsäure dargestellt. Solche Präparate enthalten stets erhebliche Mengen von Kalk und Schwefelsäure und sind, wie aus dem Prüfungsmodus der Phosphorsäure hervorgeht, vom Arzneigebrauch ausgeschlossen. Arzneiliche Verwendung darf nur die durch Oxydation von Phosphor gewonnene Phosphorsäure finden.

Die Phosphorsäure ist eine dreibasische Säure; ihre drei Wasserstoffatome sind durch Metall vertretbar. Die von ihr sich ableitenden Salze heissen Phosphate. — Je nachdem nun 1, 2 oder 3 Atome Wasserstoff in der Phosphorsäure durch Metall vertreten sind, können 3 Reihen von Salzen gebildet werden.



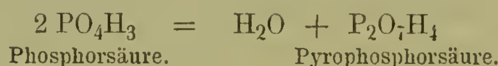
Phosphorsäure. — Primäres Natriumphosphat. — Secundäres Natriumphosphat. — Tertiäres Natriumphosphat.

Die Nomenclatur dieser Verbindungen war lange Zeit eine wenig einheitliche. Nach unseren gegenwärtigen Anschauungen müssen wir die Verbindungen Nr. I und Nr. II als saure Salze betrachten, da sie noch durch Metall vertretbaren Wasserstoff enthalten. Aber nur Nr. I reagirt gegen Lackmus sauer, Nr. II reagirt annähernd neutral und Nr. III zeigt entschieden basische Reaction. Aus diesem Grunde nannte man früher, den Reactionen gegen Lackmus entsprechend, Nr. I PO_4H_2Na saures Natriumphosphat, Nr. II PO_4HNa_2 neutrales Natriumphosphat, Nr. III PO_4Na_3 basisches Natriumphosphat. Inzwischen hat man sich geeinigt, diejenigen Salze, welche aus der Phosphorsäure durch Ersetzung eines H-Atomes mit Metall entstehen (also Formel Nr. I), primäre, die durch Ersetzung zweier H-Atome entstehenden secundäre (Nr. II) und diejenigen, welche durch Ersetzung aller drei H-Atome entstanden sind, tertiäre Phosphate zu nennen.

Reactionen. Die Orthophosphorsäure giebt mit Silbernitrat in neutraler Lösung einen gelben Niederschlag von phosphorsaurem Silber PO_4Ag_3, der in Salpetersäure und in Ammoniak sehr leicht löslich ist. — Mit Molybdänsäure giebt sie in salpetersaurer Lösung beim Erwärmen einen gelben Niederschlag von Phosphormolybdänsäure, der in Ammoniak löslich, in Salpetersäure aber unlöslich ist. — Mit Magnesiumsalzen giebt sie in ammoniakalischer Flüssigkeit einen weissen Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniakmagnesia $PO_4{Mg \atop NH_4}$, der in Säuren löslich, in Chlorammonium aber unlöslich ist (s. Magnesiumverbindungen).

Anwendung. In starker Verdünnung als Antipyreticum bei fieberhaften Zuständen.

Pyrophosphorsäure, $P_2O_7H_4$, *Acidum pyrophosphoricum*, wird erhalten durch Erhitzen der Orthophosphorsäure auf 200—300°.



$$\underset{\text{Phosphorsäure.}}{2\,PO_4H_3} = H_2O + \underset{\text{Pyrophosphorsäure.}}{P_2O_7H_4}$$

Sie bildet weisse krystallinische, in Wasser leicht lösliche Massen. Beim Erhitzen in wässriger Lösung — oder in der Kälte bei längerem Stehen — geht sie unter Wasseraufnahme wieder in Orthophosphorsäure über. Die Salze der Pyrophosphorsäure werden durch Glühen der secundären orthophosphorsauren Salze erhalten.

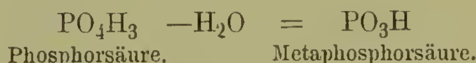


$$2\,PO_4Na_2H = H_2O + P_2O_7Na_4.$$

Medicinisch wichtig ist das *Natrium pyrophosphoricum* $P_2O_7Na_4$ wegen seiner Eigenschaft Eisensalze zu lösen. Es wird aus diesem Grunde zur Bereitung des pyrophosphorsauren Eisenwassers benutzt.

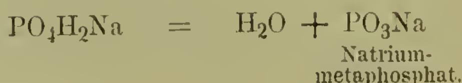
Reactionen. Die Pyrophosphorsäure giebt in neutraler Lösung mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag von $P_2O_7Ag_4$, der in Salpetersäure und in Ammoniak löslich ist. Sie coagulirt in der Kälte Eiweiss nicht.

Metaphosphorsäure, PO_3H, gewinnt man durch Erhitzen der Ortho- oder Pyrophosphorsäure auf 400°.



$$\underset{\text{Phosphorsäure.}}{PO_4H_3} - H_2O = \underset{\text{Metaphosphorsäure.}}{PO_3H}$$

Sie bildet sich auch durch Auflösen von Phosphorsäure-Anhydrid P_2O_5 in kaltem Wasser. Beim Erhitzen der wässrigen Lösung geht sie aber bald in Orthophosphorsäure über. — Die Salze der Metaphosphorsäure, Metaphosphate genannt, entstehen beim Glühen der primären orthophosphorsauren Salze.



$$PO_4H_2Na = H_2O + \underset{\text{Natrium-metaphosphat.}}{PO_3Na}$$

Reactionen. Metaphosphorsäure giebt in neutraler Lösung mit Silbernitrat einen weissen, gallertartigen Niederschlag, der in Salpetersäure und in Ammoniak löslich ist. — Sie coagulirt Eiweiss schon in der Kälte.

Acidum phosphoricum glaciale, Eisphosphorsäure, früher officinell, wird durch Erhitzen von Orthophosphorsäure gewonnen und ist ein Gemenge von Pyro- und Metaphosphorsäure. Sie wird benutzt, wenn man Phosphorsäure in Pillenform verordnen will.

Arsen.

As = 75.

Das Arsen ist in der Natur ziemlich verbreitet; in gediegenem Zustande kommt es vor als Scherbenkobalt oder Fliegenstein, ausserdem findet es sich in gebundenem Zustande in sehr vielen Mineralien, von denen als wichtig die nachstehenden erwähnt werden sollen: Arsenikblüthe As_2O_3, Realgar As_2S_2, Auripigment As_2S_3, Arseneisen $FeAs_2$; ferner ist es in einer ganzen Reihe von eisen-, kobalt- und nickelhaltigen Mineralien enthalten, z. B. im Speiskobalt und im Fahlerz.

Das Arsen schliesst sich an den Phosphor eng an; die natürliche Verwandtschaft dieser beiden Elemente zeigt sich besonders darin, dass alle ihre Verbindungen eine analoge Zusammensetzung besitzen. Es unterscheidet sich von dem Phosphor jedoch dadurch, dass es schon ein wenig nach der Gruppe der Metalle hinneigt. Seine Sauerstoffverbindungen, z. B. das Arsenigsäure-Anhydrid As_2O_3, zeigen nur schwach sauren Character.

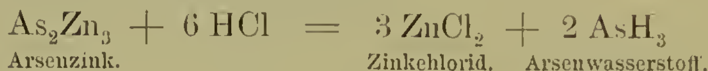
Das metallische Arsen kann durch Reduction des Arsenigsäure-Anhydrids mit Kohle erhalten werden. Es ist ein stahlgrauer, spröder, krystallinischer Körper, der, an der Luft erhitzt, zu Arsenigsäure-Anhydrid As_2O_3 verbrennt. Bei Abschluss der Luft erhitzt, verflüchtigt er sich („sublimirt") und legt sich, in einem kalten Glasrohr verdichtet, als brauner glänzender „Spiegel" an die Wandungen. Therapeutische Verwendung findet das metallische Arsen nicht. — In einigen Gegenden wird eine Abkochung des natürlich vorkommenden metallischen Arsens, des Scherbenkobalts, ein Mineral, welches übrigens mit dem Elemente Kobalt nichts als den Namen gemeinsam hat, als Fliegengift benutzt.

Arsen und Wasserstoff.

Wie Stickstoff und Phosphor, so verbindet sich auch das Arsen mit dem Wasserstoff, und zwar ist in der unorganischen Chemie

mit Sicherheit nur die nachstehend aufgeführte Verbindung AsH_3 bekannt und genau untersucht.

Arsenwasserstoff, AsH_3. Wird in reinem Zustande erhalten durch Zersetzen einer Legirung von metallischem Arsen und Zink mittelst verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure.



$$As_2Zn_3 + 6\,HCl = 3\,ZnCl_2 + 2\,AsH_3$$

Arsenzink. Zinkchlorid. Arsenwasserstoff.

Er ist ein farbloses Gas von unangenehmem, knoblauchartigem Geruch und sehr giftigen Eigenschaften. Durch Glühhitze wird er zerlegt in metallisches Arsen und in Wasserstoff.



$$2\,AsH_3 = As_2 + 3\,H_2$$

Arsenwasserstoff. Wasserstoff.

Eine solche Zerlegung geht vor sich, wenn man den Arsenwasserstoff, wie dies in Fig. 12 angedeutet ist, durch eine an einer Stelle zum Glühen erhitzte Glasröhre leitet. Er zerlegt sich dabei in metallisches Arsen und in Wasserstoff. Ersteres verdichtet sich an den kälteren Theilen des Glasrohres als brauner, glänzender „Spiegel" („Arsenspiegel"); der Wasserstoff entweicht gasförmig. — An der Luft entzündet, verbrennt Arsenwasserstoff mit fahler, blauer Flamme zu Arsenigsäure-Anhydrid As_2O_3 und Wasser.



$$2\,AsH_3 + 3\,O_2 = 3\,H_2O + As_2O_3$$

Arsenwasserstoff. Arsenigsäure-Anhydrid.

Hält man aber in eine solche Arsenwasserstoffflamme einen kalten Gegenstand, z. B. eine kalte Porzellanschale oder einen kalten Porzellanmörser, so erfährt die Flamme dadurch eine so starke Abkühlung, dass nur der Wasserstoff verbrennt, während das Arsen sich in metallischem Zustande in Gestalt glänzender brauner Flecken an dem betreffenden Gegenstand absetzt („Arsenflecken").

Von besonderer Wichtigkeit ist auch das Verhalten des Arsenwasserstoffgases gegen Silbernitrat. Man hat dabei scharf auseinander zu halten, erstlich die Einwirkung auf eine concentrirte, ferner die Einwirkung auf eine verdünnte Silbernitratlösung.

1) Leitet man Arsenwasserstoff in eine concentrirte, z. B. 50procentige Silbernitratlösung ein, so entsteht unter Freiwerden von Salpetersäure eine in gelben Krystallen zu erhaltende Verbindung Arsensilber-Silbernitrat $AsAg_3 . 3AgNO_3$. Der Vorgang geht nach folgender Gleichung vor sich:



$$AsH_3 + 6\,AgNO_3 = 3\,HNO_3 + AsAg_3 . 3\,AgNO_3$$

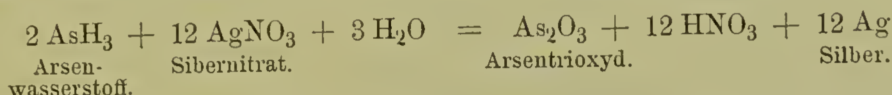
Arsenwasserstoff. Silbernitrat. Salpetersäure. Arsensilber-Silbernitrat.

Diese Verbindung löst sich in wenig Wasser unzersetzt auf, auf Zusatz von viel Wasser aber spaltet sie sich unter Aufnahme von Wasser in metallisches Silber, arsenige Säure und Salpetersäure, wobei sich das Silber in feiner Vertheilung als schwarzer Niederschlag ausscheidet.



$$\underset{\text{Arsensilber-Silbernitrat.}}{AsAg_3 \cdot 3\,AgNO_3} + 3\,H_2O = \underset{\text{Silber.}}{6\,Ag} + \underset{\text{Arsenige Säure.}}{AsO_3H_3} + 3\,HNO_3.$$

2) Lässt man Arsenwasserstoff auf eine verdünnte Lösung von Silbernitrat einwirken, so bildet sich schon bei einer Auflösung in dem Verhältniss von 1 : 4 nicht erst die eben beschriebene gelbe, krystallisirende Verbindung, sondern das Silbernitrat wird sofort zu metallischem Silber reducirt, welches in sehr feiner Vertheilung als schwarzer Niederschlag ausfällt.



$$\underset{\text{Arsen-wasserstoff.}}{2\,AsH_3} + \underset{\text{Sibernitrat.}}{12\,AgNO_3} + 3\,H_2O = \underset{\text{Arsentrioxyd.}}{As_2O_3} + 12\,HNO_3 + \underset{\text{Silber.}}{12\,Ag}$$

Fällt man aus einer solchen Lösung mit Salzsäure alles Silbernitrat aus, so lässt sich in dem Filtrat das Arsen durch Schwefelwasserstoff als gelbes Schwefelarsen nachweisen.

Für Mediciner ist nun weniger der reine Arsenwasserstoff wichtig, als Gemische von Arsenwasserstoff und freiem Wasserstoff, die man in der Regel zum Nachweis von Arsenverbindungen benutzt. In solchen Gemengen mit Wasserstoff behält der Arsenwasserstoff alle die eben von ihm angeführten Eigenschaften bei, der freie Wasserstoff ist hier lediglich ein indifferentes Verdünnungsmittel. Bei der Bedeutung, die das Arsen für Mediciner hat, soll der Nachweis desselben durch Ueberführung in Arsenwasserstoff etwas eingehender besprochen werden. Das gebräuchlichste Verfahren ist das von *Marsh* angegebene, der dabei benutzte, in Fig. 12 dargestellte Apparat führt allgemein den Namen „*Marsh*scher Apparat“.

Das Verfahren nach Marsh zur Auffindung von Arsen beruht darauf, dass die Arsenverbindungen in Arsenwasserstoff übergeführt werden, welcher dann an seinen chemischen Eigenschaften erkannt wird. Von der allergrössten Wichtigkeit ist nun zu bemerken, dass durch Wasserstoff aus saurer Quelle[1]) nur die sauerstoffhaltigen (löslichen) Arsenverbindungen in Arsenwasserstoff übergeführt werden, nicht aber die schwefelhaltigen (unlöslichen). Letztere können jedoch leicht durch Wasserstoff aus alkalischer Quelle in Arsenwasserstoff umgewandelt werden. Während man also Arsenigsäure-Anhydrid und die anderen sauerstoffhaltigen Arsenverbindungen leicht mit Hülfe des Marsh'schen Apparates nachweisen kann, gelingt dies bei

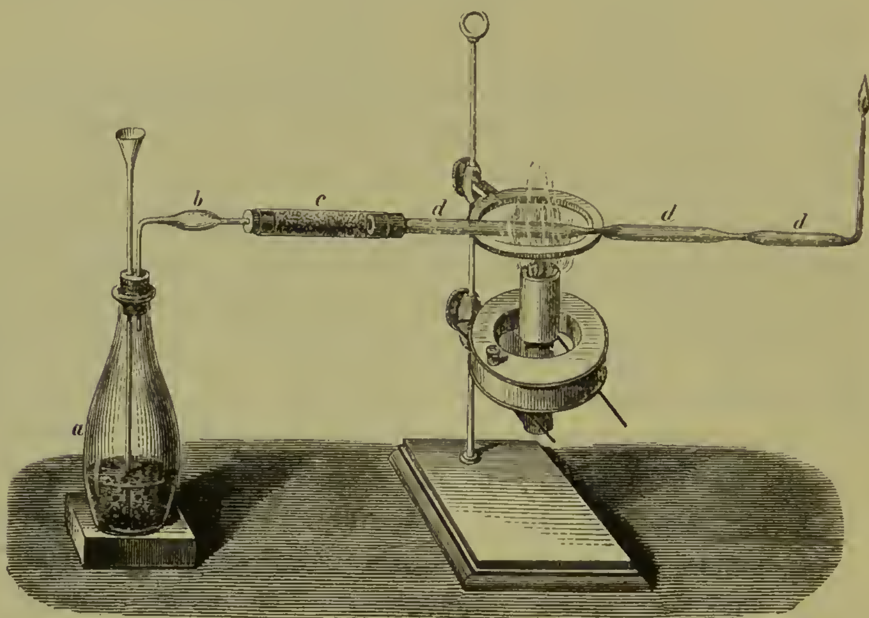
---

[1]) Wasserstoff aus saurer Quelle wird erhalten durch Zusammenbringen von Zink mit einer Säure (HCl oder H_2SO_4); Wasserstoff aus alkalischer Quelle durch Einwirkung von Zink auf eine ätzende Base (NaOH, KOH).

den Schwefelverbindungen so ohne Weiteres nicht. Diese müssen entweder vorerst durch Erhitzen mit conc. Salpetersäure oder durch Schmelzen mit Soda und Salpeter in Sauerstoffverbindungen übergeführt werden, oder man muss sie der Einwirkung von Zink und Kali- oder Natronlauge (Wasserstoff aus alkalischer Quelle) aussetzen.

Zum Nachweis des Arsens nach der Marsh'schen Methode beschickt man den Kolben a mit arsenfreiem Zink und reiner verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure. Chemisch reines Zink giebt nur eine träge Gasentwickelung, durch Zusatz eines Tropfens Platinchlorid kann man die Entwickelung befördern. Sehr empfehlenswerth ist übrigens die Anwendung dünner Zinkstangen,

Fig. 12.



welche der Säure mehr Angriffspunkte bieten, daher bessere Wasserstoffentwickelung geben.

Der entwickelte Wasserstoff wird durch das Kugelrohr b geleitet, in dem Chlorcalciumrohr [1]) c getrocknet und gelangt dann durch das, wie in vorstehender Figur angegeben, gebogene, schwer schmelzbare Glasrohr d. Man lässt nun die Gasentwickelung eine gute Weile (15—30 Minuten) vor sich gehen, ohne das austretende Gas zu entzünden. Nachdem man sich durch Auffangen des Gases in einem Probirrohr und Entzünden des Gases in dem letzteren überzeugt hat, dass die Luft aus dem Apparat vollständig verdrängt ist, bedeckt man denselben der Vorsicht halber mit einem Tuch und entzündet das ausströmende Wasserstoffgas. Man hat sich jetzt vor allen Dingen zu vergewissern, ob die angewendeten Reagentien arsenfrei sind. Zu diesem Zwecke

[1]) Das Chlorcalciumrohr enthält zweckmässig einige Stückchen Kalihydrat, um flüchtige Zinkverbindungen zurückzuhalten.

hält man einen blanken kalten Porzellangegenstand in die Flamme: es darf sich auf diesem kein Flecken bilden! Hierauf erhitzt man das Glasrohr an einer der nicht verengten Stellen längere Zeit, bei ganz genauen Ermittelungen 3—6 Stunden, zum Glühen. Es darf sich in dem Rohre keinerlei Färbung zeigen. — Hat man sich so überzeugt, dass die angewendeten Reagentien arsenfrei sind, so bringt man durch das Trichterrohr die zu untersuchende gelöste Substanz [1]) in den Kolben. Ist dieselbe arsenhaltig, so sieht man die Wasserstoffflamme eine eigenthümliche, fahlblaue Färbung annehmen. — Hält man jetzt in die Flamme einen kalten Porzellangegenstand, so scheiden sich an demselben die characteristischen glänzenden, braunen Arsenflecken ab. Erhitzt man das Glasrohr an einer Stelle längere Zeit zum Glühen, so setzt sich metallisches Arsen in den verengten kälteren Theilen des Rohres als brauner, glänzender Spiegel ab. Dieser Nachweis ist ein sehr feiner und deshalb sehr gebräuchlicher. Indessen krankt er an dem Uebel, dass auch die Antimonverbindungen bei gleicher Behandlung ähnliche Flecken und Spiegel verursachen. Die Unterscheidung der Arsenflecken und -Spiegel von den Antimonflecken und -Spiegeln soll unter Antimonwasserstoff angegeben werden.

Von besonderer Wichtigkeit für den Nachweis des Arsens ist, dass man sich stets auf das Gewissenhafteste davon überzeugt, dass die angewendeten Reagentien wirklich arsenfrei sind. Andererseits bleibt oft die Bildung von Spiegeln und Flecken aus, selbst wenn verhältnissmässig grosse Mengen Arsen vorliegen. Dies ist meist dann der Fall, wenn das austretende Gasgemisch nicht genügend getrocknet wurde. Es empfiehlt sich daher, nicht zu kurze und stets frisch gefüllte Chlorcalciumröhren anzuwenden.

Für den Mediciner kommen namentlich die toxischen Erscheinungen des Arsenwasserstoffes in Betracht. Vergiftungen sind beobachtet worden durch arsenhaltiges Wasserstoffgas (beim Füllen der Kinderballons); auch scheint Arsenwasserstoff diejenige Verbindung zu sein, in welcher das Arsen aus arsenhaltigen Tapeten (in feuchten Räumen) zur Resorption gelangt.

Arsen und die Halogene.

Von den Verbindungen des Arsens mit den Halogenen, Arsenchlorid $AsCl_3$ Arsenbromid $AsBr_3$, Arsenjodid AsJ_3, hat nur die Chlorverbindung für uns Interesse.

Arsentrichlorid, $AsCl_3$, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf metallisches Arsen (z. B. beim Behandeln der Arsenflecken mit Chlorwasser). Dargestellt wird es am bequemsten durch Erhitzen von Arsentrioxyd (Arsenigsäure-Anhydrid) mit starker Salzsäure.



$$\underset{\text{Arsentrioxyd.}}{As_2O_3} + \underset{\text{Salzsäure.}}{6\,HCl} = 3\,H_2O + \underset{\text{Arsentrichlorid.}}{2\,AsCl_3}$$

[1]) Die Lösung darf grössere Mengen von Salpetersäure und von freiem Chlor nicht enthalten.

Es ist eine farblose, ölartige, an der Luft rauchende Flüssigkeit, die sich sehr leicht verflüchtigt und furchtbar giftig ist. Mit wenig Wasser ist sie unzersetzt mischbar, mit viel Wasser zersetzt sie sich in Salzsäure und Arsenigsäure-Anhydrid.



$$\underset{\text{Arsentrichlorid.}}{2\,AsCl_3} + 3\,H_2O = 6\,HCl + \underset{\text{Arsentrioxyd.}}{As_2O_3}$$

Oxyde und Säuren des Arsens.

Das Arsen giebt zwei scharf ausgeprägte Oxydationsstufen, denen Säurehydrate entsprechen. Von den letzteren leiten sich ebenso wie bei der Phosphorsäure durch Wasserabspaltung anhydridartige Meta- und Pyrosäuren ab.

Oxyde.		Säuren.	
As_2O_3	Arsentrioxyd.	(AsO_3H_3	Orthoarsenige Säure.)
As_2O_5	Arsenpentoxyd.	AsO_4H_3	Orthoarsensäure.

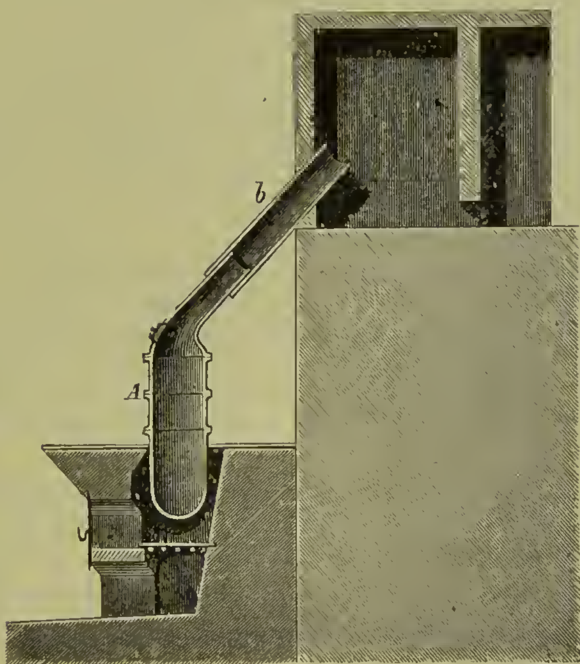
Arsentrioxyd, As_2O_3, Arsenigsäure-Anhydrid, *Acidum arsenicosum*, weisser Arsenik, kommt in der Natur als Arsenblüthe vor und wird durch Verbrennen von Scherbenkobalt (gediegenem Arsen) bei Luftzutritt und Verdichten des gebildeten gasförmigen Arsentrioxydes in langen, bis über 200 Meter ausgedehnten Kanälen, den sog. Giftfängen, dargestellt. In diesen setzt es sich in Form eines aus kleinen Octaëdern bestehenden Pulvers an. Letzteres kommt unter dem Namen Giftmehl in den Handel, ist aber sehr häufig (durch Schwerspath) stark verfälscht. In der Medicin wird daher in der Regel nur das „Arsenigsäure-Anhydrid in Stücken" verwendet. Dasselbe wird aus dem Giftmehl durch vorsichtige Sublimation aus eisernen Retorten (Fig. 13) gewonnen. In der eisernen Retorte A wird das Giftmehl erhitzt, das Arsentrioxyd verflüchtigt sich und gelangt durch das Rohr b in eine Reihe von Kammern, wo es verdichtet wird und zu einer festen durchscheinenden, glasartigen Masse erstarrt, welche nach längerer Zeit undurchsichtig und porzellanartig wird. Diese Veränderung ist keine unwesentliche, vielmehr unterscheidet man je nach dem Zustande, in welchem sich das Arsenigsäure-Anhydrid befindet, eine glasige und eine porzellanartige Modification desselben.

Die glasige oder amorphe Modification, in welcher das Arsenigsäure-Anhydrid unmittelbar nach der Sublimation erhalten wird, ist die medicinisch geschätztere, weil sie in Wasser leichter

löslich ist. Bei längerer Aufbewahrung wird sie undurchsichtig und geht allmählig in die porzellanartige oder krystallisirte Modification über. Diese besteht aus mikroskopisch kleinen Octaëdern und ist in Wasser schwieriger und weniger löslich, daher in der Medicin weniger beliebt.

Das Arsenigsäure-Anhydrid bildet also geruchlose, farblose, entweder durchscheinende glasige, oder undurchsichtige porzellanartige Stücke von süsslichem Geschmack. In Wasser ist es nur wenig und schwierig löslich. 1 Th. löst sich ungemein langsam,

Fig. 13.



aber vollständig in 15 Th. siedendem Wasser auf, beim Erkalten der Lösung fällt der grösste Theil wieder aus. — Durch Erhitzen mit Kohle (oder auf Kohle) wird es unter Verbreitung widerlich knoblauchartig riechender Dämpfe zu metallischem Arsen reducirt.

Dieser Umstand ist zu einem sehr einfachen Nachweis des Arsenigsäure-Anhydrids benutzt worden: Man bringt ein kleines Körnchen Arsenigsäure-Anhydrid in den engen Theil eines Glasröhrchens, welches die in Fig. 14 gezeichnete Gestalt besitzt, so dass es an die zugeschmolzene Spitze zu liegen kommt, und schiebt gleichfalls in diesen engeren Theil, etwas oberhalb des Körnchens, einen dünnen, länglichen Splitter gut ausgeglühter Holzkohle ein. Hierauf erhitzt man mit einer sehr kleinen Flamme zuerst den Kohlesplitter zum Glühen und nähert die Flamme alsdann ganz allmählig dem weissen Körnchen, indem man die vorher horizontal gehaltene Röhre allmählig in

verticale Lage bringt. — Das Arsenigsäure-Anhydrid verflüchtigt sich, passirt das glühende Kohlestückchen und wird von diesem zu metallischem Arsen reducirt, welches sich an den kälteren Theilen des Rohres als brauner, glänzender Arsenspiegel ablagert, wie dies aus untenstehender Figur ersichtlich ist.

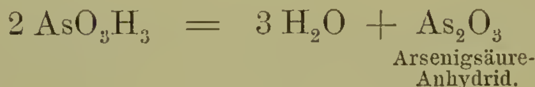
Wirkung und **Anwendung**. Aeusserlich wirkt arsenige Säure ätzend. Innerlich ist sie in grossen Gaben ein tödtliches Gift. In sehr kleinen Gaben regt sie den Stoffwechsel an und wird auch lange Zeit gut vertragen (Arsenesser!). Als characteristisches Merkmal für Arsenikvergiftungen galt früher die Mumification der Leichen. Antidot, so lange der Arsenik noch im Magen sich befindet, ist *Antidotum Arsenici*, nach Ph. G. II. aus Liq. ferri sulfur oxydat. und Magnesia usta darzustellen. Es enthält normales Ferrihydroxyd $Fe(OH)_3$, welches sich mit der arsenigen Säure zu unlöslichem Ferriarsenit AsO_3Fe verbindet. Das Präparat muss frisch und unter Ausschluss aller Erwärmung dargestellt werden, sonst ist es unwirksam. Grösste Einzelgabe 0,005 g, grösste Tagesgabe 0,02 g. Arsenige Säure wird nur in Pillenform gegeben. Für flüssige Arzneimischungen verordnet man besser *Liquor Kalii arsenicosi*.

Fig. 14.



Prüfung. Wird das Arsenigsäure-Anhydrid in 10 Th. Ammoniakflüssigkeit unter Erwärmen gelöst, so darf die Lösung nach dem Ansäuern mit Salzsäure nicht Gelbfärbung annehmen. (Schwefelarsen, welches in Ammoniakflüssigkeit löslich ist, durch Salzsäure aber wieder ausgefällt wird.) Ueber die Gehaltsbestimmung s. Maassanalyse.

Arsenige Säure, AsO_3H_3, Arsenigsäure-Hydrat, Orthoarsenige Säure, ist noch nicht isolirt worden, aber wahrscheinlich in der wässrigen Lösung des Arsenigsäure-Anhydrids enthalten. Versucht man eine solche Lösung einzudampfen, so erhält man niemals das Säurehydrat, sondern stets das Anhydrid As_2O_3.



$$2\,AsO_3H_3 \;=\; 3\,H_2O + \underset{\text{Arsenigsäure-Anhydrid.}}{As_2O_3}$$

Die arsenige Säure AsO_3H_3 ist eine dreibasische Säure, bildet aber vorzugsweise neutrale Salze, wie die Zusammensetzung des arsenigsauren Silbers AsO_3Ag_3 und des arsenigsauren Kupfers $(AsO_3)_2Cu$ zeigt. Die Salze werden Arsenite genannt.

Die Mehrzahl der arsenigsauren Salze leitet sich übrigens nicht von der orthoarsenigen Säure AsO_3H_3 ab, sondern von der um 1 Mol. H_2O ärmeren metaarsenigen Säure AsO_2H. Hierher gehören u. a. das arsenigsaure Natrium AsO_2Na und das in der *Fowler*'schen Lösung enthaltene Kaliumarsenit AsO_2K.

Silberarsenit, AsO_3Ag_3, erhält man als gelben Niederschlag durch Einwirkung der arsenigsauren Salze auf Silbernitrat. Es ist in Ammoniak sowohl wie in Salpetersäure leicht löslich.

Kupferarsenit $(AsO_3)_2Cu_3$, wird gewonnen durch Umsetzung von arsenigsauren Salzen mit Kupfersalzen. Es ist ein schön grüner Niederschlag, der früher unter dem Namen Scheele's Grün als Farbe vielfach verwendet wurde. Gegenwärtig ist die Benutzung arsenhaltiger Farben zum Bedrucken von Tapeten und Zeugstoffen, zum Färben von Papier und Wachsstöcken etc. gesetzlich verboten.

Reactionen. Silbernitrat giebt gelben Niederschlag, der in Ammoniak und in Salpetersäure löslich ist. Schwefelwasserstoff fällt aus saurer Lösung gelbes As_2S_3; dasselbe ist löslich in Schwefelammonium, kohlensauren und doppeltkohlensauren Alkalien und kohlensaurem Ammon, ferner in ätzenden Alkalien und in Aetzammoniak. In Salzsäure ist es fast unlöslich.

Durch Erwärmen mit Zinnchlorürlösung (s. bei Zinnchlorür) werden alle in saurer Flüssigkeit löslichen Arsenverbindungen zu metallischem Arsen reducirt, welches bei grösseren Mengen sich als braunes Pulver abscheidet, bei geringeren Mengen der zu prüfenden Flüssigkeit eine braune Färbung ertheilt. (Arsennachweis des Arzneibuches.)

Arsenpentoxyd, As_2O_5, Arsensäure-Anhydrid, *Acidum arsenicicum.* Wird erhalten durch Oxydation von Arsentrioxyd mit Salpetersäure, Eindampfen der Lösung und schwaches Glühen. Weisse Massen, in Wasser leicht löslich. Beim starken Glühen zerfällt es in Arsentrioxyd und Sauerstoff.



$$As_2O_5 = As_2O_3 + O_2.$$

Arsensäure, AsO_4H_3, bildet sich beim Auflösen ihres Anhydrids As_2O_5 in Wasser



$$As_2O_5 + 3\,H_2O = 2\,AsO_4H_3$$

und stellt ein krystallinisches Pulver dar, welches leicht zerfliesst. Medicinisch von geringer Bedeutung, wird sie ihrer oxydirenden Eigenschaften wegen in der Technik vielfach angewendet, z. B. bei der Darstellung der Rosanilinfarbstoffe durch das sog. Arsensäureverfahren. Sie ist eine dreibasische Säure und bildet ebenfalls vorzugsweise neutrale Salze. Ihre Salze heissen Arseniate. Arsenpentoxyd und Arsensäure sind nicht so intensiv giftig als Arsenige Säure.

Silberarseniat, AsO_4Ag_3, wird durch Einwirkung der arsensauren Salze auf Silbernitrat als rothbraunes Pulver erhalten. Es ist sowohl in Salpetersäure als in Ammoniak löslich.

Pyroarsensäure, $As_2O_7H_4$, entsteht in harten glänzenden Prismen durch Erhitzen der Arsensäure auf 140°—150° C.

Metaarsensäure, AsO_3H, wird durch Erhitzen der Pyroarsensäure auf 206° C. in Form einer perlmutterartig glänzenden Masse erhalten.

Beim Lösen in Wasser gehen sowohl Metaarsensäure als auch Pyroarsensäure sofort wieder in die Orthoarsensäure über.

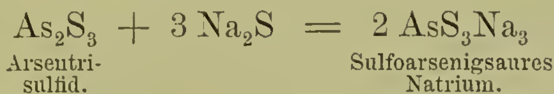
Verbindungen des Arsens mit Schwefel.

Ebenso wie sich das Arsen mit Sauerstoff vereinigt, so verbindet es sich auch mit Schwefel. Und zwar sind bis jetzt drei Verbindungen des Arsens mit Schwefel bekannt: As_2S_2 Arsendisulfid, As_2S_3 Arsentrisulfid und As_2S_5 Arsenpentasulfid. Diese Schwefelverbindungen sind in Säuren sämmtlich unlöslich, dagegen lösen sie sich auf in kohlensauren und in ätzenden Alkalien, sowie in wässrigen Schwefelalkalien und geben mit diesen letzteren die Salze der Sulfo-Arsensäuren.

Arsendisulfid, As_2S_2, Zweifach-Schwefelarsen, kommt natürlich als Realgar in Schlesien, Sachsen und an anderen Orten vor und ist unter den Namen Sandarach, Rauschroth und rothes Arsenikglas bekannt. Künstlich wird es erhalten durch Zusammenschmelzen von metallischem Arsen mit Schwefel. Es bildet schön rubinrothe Krystalle von muscheligem Bruche. — Das natürlich vorkommende Product ist in Wasser vollkommen unlöslich und daher so zu sagen ungiftig, so dass die Chinesen sogar Trinkbecher daraus anfertigen; das künstlich dargestellte dagegen hat wegen seines Gehaltes an löslichen Arsenverbindungen stark giftige Eigenschaften. — Das Realgar wird noch gegenwärtig bisweilen als Malerfarbe benutzt, ferner findet es Anwendung zu Weissfeuer bei optischen Signalen (24 Th. Salpeter, 7 Th. Schwefel, 2 Th. Realgar). Die Hauptverwendung aber findet es in der Bleischrotfabrikation und, mit Aetzkalk gemengt, in der Gerberei zum Enthaaren der Felle. Auch wird es von den sog. Arsenikessern verzehrt.

Arsentrisulfid, As_2S_3, Dreifach-Schwefelarsen, wird aus sauren Lösungen der arsenigen Säure oder deren Salzen durch Fällen mit Schwefelwasserstoff als citronengelbes Pulver erhalten. Auch durch Behandeln von sauren Lösungen der Arsensäure oder deren Salzen gewinnt man denselben Körper, aber mit Schwefel gemischt. Es wird nämlich die Arsensäure durch den Schwefelwasserstoff unter Schwefelabscheidung erst zu arseniger Säure reducirt und diese dann als As_2S_3 gefällt. — In der Natur kommt

das Arsentrisulfid als Auripigment vor; künstlich kann es erhalten werden durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit Arsentrioxyd (Acid. arsenicosum). Unter dem Namen Rauschgelb und Königsgelb wird es als Farbe in der Oelmalerei benutzt, ausserdem findet es mit Kalk gemengt Anwendung in der Weissgerberei zum Enthaaren der Felle. Das Enthaarungsmittel der Orientalen (Rhusma Turcorum) besteht aus einer Mischung von Auripigment und gelöschtem Kalk. — Das Arsentrisulfid ist in Säuren unlöslich, dagegen löslich in Ammoniak, kohlensaurem Ammon und Schwefelalkalien. Letztere lösen es zu Salzen der sulfoarsenigen Säure AsS_3H_3.



$$As_2S_3 + 3\,Na_2S = 2\,AsS_3Na_3$$

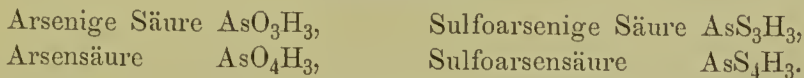
Arsentrisulfid. — Sulfoarsenigsaures Natrium.

Arsenpentasulfid, As_2S_5, wird durch Ansäuern von Lösungen der sulfoarsensauren Salze als gelbes Pulver erhalten und stimmt in seinen chemischen Eigenschaften mit den beiden vorhergegangenen überein. Durch Fällen saurer Lösungen von Arsensäure mit Schwefelwasserstoff entsteht es nur unter ganz bestimmten Bedingungen.

Die Sulfosäuren des Arsens.

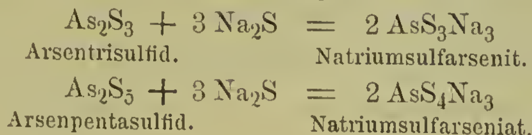
Unter anorganischen Sulfosäuren versteht man schwefelhaltige Verbindungen mit dem Character der Säuren, welche sich von den Sauerstoffsäuren in der Weise ableiten lassen, dass man den Sauerstoff derselben durch Schwefel ersetzt. Nicht alle Elemente jedoch, welche Sauerstoffsäuren zu bilden vermögen, geben auch analoge Sulfosäuren, vielmehr ist die Zahl derselben eine sehr beschränkte. Wir werden diese Eigenschaft neben dem Arsen noch bei dem Antimon und beim Kohlenstoff kennen lernen.

Beim Arsen kennen wir analog den beiden Sauerstoffsäuren: Arsenige Säure und Arsensäure, auch zwei Sulfosäuren: die Sulfoarsenige Säure AsS_3H_3 und die Sulfoarsensäure AsS_4H_3.



Arsenige Säure AsO_3H_3, Sulfoarsenige Säure AsS_3H_3,
Arsensäure AsO_4H_3, Sulfoarsensäure AsS_4H_3.

Die Sulfosäuren sind in freiem Zustande nicht bekannt, dagegen kennt man wohlcharacterisirte Salze, welche sich von ihnen ableiten lassen. Diejenigen der Sulfoarsenigen Säure heissen Sulfarsenite, die der Sulfoarsensäure Sulfarseniate. Man erhält sie durch Auflösen der betreffenden Schwefelverbindungen in wässrigen Lösungen der Schwefelalkalien, z. B.



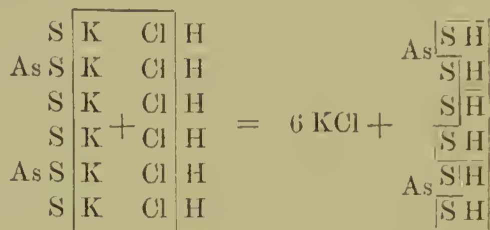
$$As_2S_3 + 3\,Na_2S = 2\,AsS_3Na_3$$

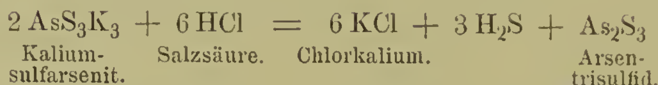
Arsentrisulfid. — Natriumsulfarsenit.

$$As_2S_5 + 3\,Na_2S = 2\,AsS_4Na_3$$

Arsenpentasulfid. — Natriumsulfarseniat.

Versucht man, aus den sulfosauren Salzen die freien Säuren durch Zusatz einer stärkeren Säure abzuscheiden, so zerfallen sie im Momente des Entstehens in Schwefelwasserstoff und das zugehörige Sulfid.





$$2\,AsS_3K_3 + 6\,HCl = 6\,KCl + 3\,H_2S + As_2S_3$$

Kalium-sulfarsenit. Salzsäure. Chlorkalium. Arsen-trisulfid.

Die Sulfosäuren des Arsens sind für den Mediciner mehr in Hinsicht auf die Reaction selbst von Interesse, als von practischer Bedeutung. Beim Antimon dagegen werden wir auf dieselben noch näher einzugehen haben.

Reactionen auf Arsenverbindungen.

Die löslichen werden aus sauren (erwärmten) Lösungen als gelbes As_2S_3 gefällt, das in Salzsäure unlöslich, dagegen in Ammoniakflüssigkeit, Ammoncarbonat und auch in Schwefelalkalien löslich ist. Lösliche Arsenverbindungen werden durch nascirenden Wasserstoff aus saurer Quelle in Arsenwasserstoff übergeführt.

Die unlöslichen Schwefelverbindungen werden entweder nach der Oxydation durch Salpetersäure oder durch Schmelzen mit Soda und Salpeter, wie die löslichen nachgewiesen, oder durch nascirenden Wasserstoff aus alkalischer Quelle (Zink und Kalilauge) in Arsenwasserstoff übergeführt.

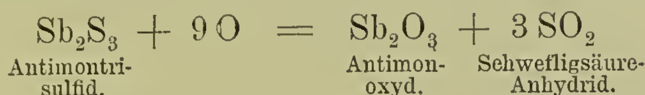
Antimon.

Sb = 122.

Der metallische Character, den wir schon beim Arsen beobachteten, tritt bei diesem Elemente noch mehr hervor. Das Antimon selbst ist allen seinen physikalischen Eigenschaften nach ein wahres Metall und seine Sauerstoffverbindungen haben einen schwankenden, mehr basischen als sauren Character.

Das Antimon oder *Stibium* kommt in der Natur hauptsächlich als Grauspiessglanzerz Sb_2S_3 oder als Weissspiess-

glanzerz Sb_2O_3 vor. Zur Gewinnung des Antimons wird das Grauspiessglanzerz zunächst durch Rösten an der Luft in Antimontrioxyd Sb_2O_3 verwandelt, wobei der Schwefel zu Schwefligsäure-Anhydrid verbrennt.



Das erhaltene Antimonoxyd wird dann durch Erhitzen mit Kohle zu metallischem Antimon reducirt. Aus dem Weissspiessglanzerz, welches natürlich vorkommendes Sb_2O_3 ist, kann das Metall durch directe Reduction mit Kohle gewonnen werden.

Das hüttenmännisch dargestellte Antimon ist nicht ganz rein, sondern in der Regel durch Arsen, Schwefel, Kupfer und Blei verunreinigt. Durch Schmelzen mit etwas Soda und Salpeter werden diese Verunreinigungen entfernt, indem sie sich zum Theil verflüchtigen, zum Theil in die Schlacken übergehen. Am Boden des Tiegels findet sich nach dem Erkalten das reine Antimon, der Regulus Antimonii der Alchemisten.

Das Antimon ist ein bläulich weisses, krystallinisches, schön glänzendes Metall. Sein spec. Gewicht ist = 6,7. Namentlich in der Kälte ist es sehr spröde und lässt sich dann leicht pulvern. Es schmilzt oberhalb 400° C. und destillirt in der Weissglühhitze. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit bläulicher Flamme zu Antimontrioxyd Sb_2O_3. Es ist in Salzsäure unlöslich, dagegen wirken Chlor und Salpetersäure auf dasselbe ein. Wegen seiner grossen Härte und leichten Schmelzbarkeit ist es ein Bestandtheil sehr wichtiger Legirungen, z. B. des Letternmetalles und des Britanniametalles. (Die Härte des Bleies kann durch Zusatz von Antimon auf das Zwölffache gesteigert werden.) — Die *Pilulae aeternae* des Mittelalters waren aus metallischem Antimon gedrechselt und wurden als Abführmittel gereicht. Hatten sie den Körper passirt, so wurden sie wieder gesammelt und nach dem Reinigen immer wieder von Neuem benutzt.

Das Antimon besitzt zwei scharf characterisirte Verbindungsstufen. Seine Verbindungen sind entweder nach der allgemeinen Formel $Sb\overset{I}{X}_3$ oder $Sb\overset{I}{X}_5$ zusammengesetzt. Die ersteren, sich vom Antimontrioxyd Sb_2O_3 ableitenden Verbindungen zeigen in ihrem chemischen Verhalten mehr basischen Character, die letzteren, vom Antimonpentoxyd Sb_2O_5 derivirenden besitzen mehr säureartige Eigenschaften.

Verbindungen, die sich vom Antimontrioxyd Sb_2O_3 herleiten.

Antimonwasserstoff, SbH_3, bildet sich unter analogen Bedingungen wie der Arsenwasserstoff, also durch Zersetzen einer Legirung von Antimon und Zink mittelst Säuren.



$$\underset{\text{Antimonzink.}}{Sb_2Zn_3} + 6\,HCl = \underset{\text{Zinkchlorid.}}{3\,ZnCl_2} + \underset{\text{Antimonwasserstoff.}}{2\,SbH_3}$$

Es ist ein farbloses, eigenthümlich riechendes Gas, welches dem Arsenwasserstoff sehr ähnlich, aber in ganz reinem Zustande noch nicht erhalten worden ist. Entzündet verbrennt es mit ziemlich weisser Flamme unter Bildung weisser Nebel von Antimontrioxyd Sb_2O_3. Hält man in eine solche Flamme einen kalten Porzellangegenstand, so bildet sich auf demselben ein schwarzer Fleck von metallischem Antimon, der den Arsenflecken sehr ähnlich ist. In analoger Weise wie der Arsenwasserstoff zerfällt ferner auch der Antimonwasserstoff beim Durchleiten durch eine glühende Glasröhre in freien Wasserstoff und in metallisches Antimon, welches letztere sich an den kälteren Stellen der Glasröhre als dunkler Beschlag (Spiegel) absetzt. — Beim Einleiten von Antimonwasserstoff in verdünnte Silbernitratlösung bildet sich ein schwarzer Niederschlag, welcher aus Antimonsilber $SbAg_3$ besteht. In der von diesem Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit ist kein Antimon enthalten (Unterschied von Arsen).

Gemenge von freiem Wasserstoff mit Antimonwasserstoff werden erhalten durch Reduction aller Antimonverbindungen durch nascirenden Wasserstoff und zwar verhalten sich bei diesem Element die Schwefelverbindungen, weil sie in conc. Säuren ziemlich leicht löslich sind, ebenso wie die Sauerstoffverbindungen, können also gleichfalls durch Wasserstoff aus saurer Quelle in Antimonwasserstoff übergeführt werden.

Bei dem so sehr ähnlichen Verhalten des Arsen- und Antimonwasserstoffs ist es natürlich von besonderer Wichtigkeit, characteristische Unterscheidungen zu kennen, auf Grund deren man Arsen und Antimon so sicher wie möglich auffinden, bezw. identificiren kann.

Beide liefern, im Marsh'schen Apparate [1]) behandelt, einander

---

[1]) Das Chlorcalciumrohr darf bei Antimonwasserstoff Kalihydratstücke nicht enthalten.

sehr ähnliche Flecken oder Spiegel; letztere unterscheiden sich aber, bezw. werden erkannt durch nachstehende Reactionen:

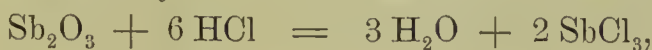
Unterschiede im Verhalten der (auf Porzellan oder im Glasrohr) erhaltenen Flecke oder Spiegel von

Arsen.	Braun, metallisch glänzend.	Leicht löslich in Chlorwasser oder Natriumhypochlorit. *(Liq. Natri hypochlorosi.)*	Mit Salpetersäure eingedampft, dann mit Silbernitrat versetzt und mit NH_3 genau neutralisirt: gelber oder rothbrauner N. von AsO_3Ag_3 oder AsO_4Ag_3.	Im H_2S-Strom beim Erwärmen gelbes flüchtiges As_2S_3, das von trocknem Salzsäuregas nicht verändert wird.
Antimon.	Schwarz, matt, sammetartig.	Darin unlöslich.	Genau wie der Arsenflecken behandelt schwarzer Niederschlag von metall. Silber.	Im H_2S-Strom beim Erwärmen erst orange, dann schwarze, schmelzende Masse (Sb_2S_3); löst sich in trocknem Salzsäuregas und verflüchtigt sich damit.

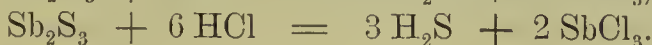
Sollen Arsen- und Antimonverbindungen nebeneinander nachgewiesen werden, so macht man am besten Gebrauch von dem verschiedenen Verhalten des Arsen- und Antimonwasserstoffs gegen verdünnte Silbernitratlösung.

Das im Marsh'schen Apparate erzeugte Gasgemenge wird in verdünnte Silbernitratlösung geleitet. Arsenwasserstoff fällt einen schwarzen Niederschlag von metallischem Silber und geht als arsenige Säure in Lösung. Antimonwasserstoff fällt das Silbernitrat als schwarzes Antimonsilber $SbAg_3$, bleibt also im Niederschlage. — Man filtrirt von einem event. entstandenen Niederschlage ab und wäscht diesen sehr gut aus. War Arsen vorhanden, so entsteht in dem durch Ammoniak vorsichtig neutralisirten Filtrat ein gelber Niederschlag von AsO_3Ag_3. Zum Nachweis des Antimons wird der sorgfältig gewaschene Niederschlag von Antimonsilber $SbAg_3$ mit Weinsäurelösung gekocht und in das Filtrat Schwefelwasserstoff eingeleitet. Ein rother Niederschlag von Sb_2S_3 zeigt die Anwesenheit von Antimon an.

Antimontrichlorid, $SbCl_3$, Antimonchlorür, *Butyrum Antimonii*, *Liquor Stibii chlorati*, wird am besten dargestellt durch Auflösen von Antimontrioxyd oder Antimontrisulfid in starker Salzsäure.

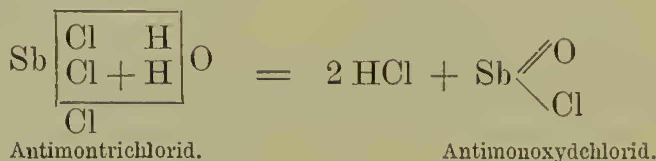


$$Sb_2O_3 + 6\,HCl = 3\,H_2O + 2\,SbCl_3,$$

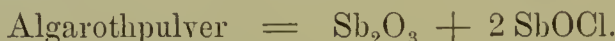


$$Sb_2S_3 + 6\,HCl = 3\,H_2S + 2\,SbCl_3.$$

Die Lösung wird eingedampft und der Rückstand dann destillirt. Es bildet eine weiche, weisse Masse von fettartigem Habitus, mit stark ätzenden Eigenschaften. — In Salzsäure löst es sich unverändert auf. Durch Zusatz von viel Wasser jedoch fällt ein weisses Pulver, das *Algarothpulver*, aus, welches wesentlich aus Antimonoxychlorid SbOCl besteht. Seine Entstehung erläutert nachstehende Formel:

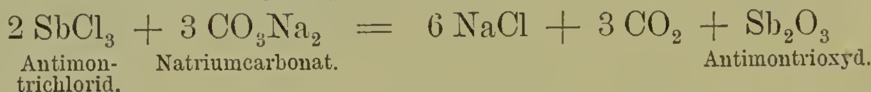


Die Zusammensetzung des Algarothpulvers schwankt indessen in der Praxis deswegen, weil immer wechselnde Mengen von Antimontrioxyd beigemengt sind. Die durchschnittliche Zusammensetzung drückt man daher durch die Formel aus:



$$\text{Algarothpulver} = Sb_2O_3 + 2\,SbOCl.$$

Antimontrioxyd, Sb_2O_3, wird durch Oxydation von metallischem Antimon mit verdünnter Salpetersäure oder durch Fällen von Antimontrichlorid mit Natriumcarbonatlösung und Erhitzen des erhaltenen Niederschlages gewonnen.



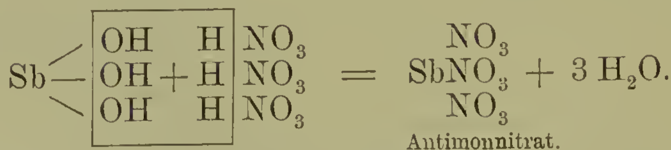
$$2\,SbCl_3 + 3\,CO_3Na_2 = 6\,NaCl + 3\,CO_2 + Sb_2O_3$$

Antimon-trichlorid. Natriumcarbonat. Antimontrioxyd.

Es ist ein weisses Pulver, welches vorzugsweise mit Säuren Salze giebt, also vollkommen basischen Character zeigt. Sehr leicht löslich ist es in Weinsäure.

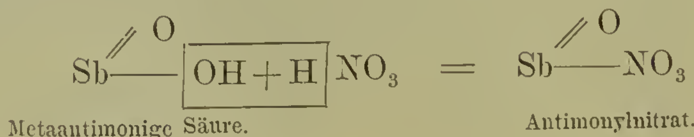
Die Salze leiten sich entweder von dem Orthohydrat SbO_3H_3 (Ortho-antimonige Säure) oder dem Metahydrat SbO_2H (Meta-antimonige Säure) ab.

Vom Orthohydrat z. B.

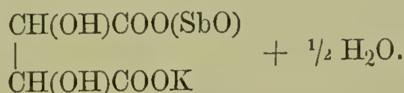


Diese Salze, in welchen das dreiwerthige Antimonatom drei Wasserstoffatome der Säure ersetzt hat, werden Antimonsalze genannt.

In den sich vom Metahydrat ableitenden Verbindungen



vertritt der einwerthige Rest —Sb=O (das Radical Antimonyl) nur 1 Wasserstoffatom der Säure. Diese Salze, welche den einwerthigen Rest —Sb=O enthalten, werden Antimonylsalze genannt; der Brechweinstein z. B. ist weinsaures Antimonylkalium von der Formel



Das Orthohydrat SbO_3H_3, die orthoantimonige Säure, existirt nicht in freiem Zustande. Das Metahydrat SbO_2H, die (meta)antimonige Säure, entsteht beim Fällen von Antimontrichlorid mit Natriumcarbonat in der Kälte, geht aber schon beim Kochen unter Wasserabspaltung in Antimontrioxyd Sb_2O_3 über. Die sauren Eigenschaften dieses Körpers sind nur sehr schwacher Natur.

Vom Antimonpentoxyd Sb_2O_5 sich ableitende Verbindungen.

Antimonpentachlorid, $SbCl_5$, durch Einleiten von Chlor in Antimontrichlorid erhalten, ist eine rauchende, ölige Flüssigkeit. Mit viel Wasser versetzt scheidet sie ein weisses Pulver ab, welches aus Pyroantimonsäure besteht.

Pyroantimonsäure, $Sb_2O_7H_4$, wird daher durch Fällen von Antimonpentachlorid mit Wasser erhalten. Ihr saures Kaliumsalz wird durch Schmelzen des Antimons oder aller Antimonverbindungen mit Salpeter dargestellt. Es hat die Formel $Sb_2O_7H_2K_2$ und ist ein wichtiges Reagens auf Natriumverbindungen, indem es sich nämlich mit diesen zu unlöslichem saurem pyroantimonsaurem Natrium $Sb_2O_7H_2Na_2$ umsetzt. Das Kaliumsalz war früher unter dem Namen *Kali stibicum* officinell. Beim schwachen Glühen giebt die Pyroantimonsäure Wasser ab und verwandelt sich in:

Antimonpentoxyd, Sb_2O_5, oder Antimonsäure-Anhydrid, eine gelbliche Masse, die bei stärkerem Erhitzen Sauerstoff abgiebt, übrigens wenig wichtig für uns ist.

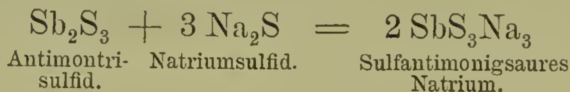
Die der Phosphorsäure und Arsensäure analog constituirte Orthoantimonsäure (SbO_4H_3) ist gänzlich unbekannt. Dagegen ist die Metaantimonsäure SbO_3H bekannt, aber für uns gleichfalls wenig wichtig.

Verbindungen des Antimons mit Schwefel.

Den beiden Sauerstoffverbindungen des Antimons, Sb_2O_3 und Sb_2O_5, entsprechen zwei Schwefelverbindungen: das Antimontrisulfid Sb_2S_3 und Antimonpentasulfid Sb_2S_5. Beide sind in verdünnten Säuren unlöslich; durch Schwefelalkalien gehen sie unter Bildung von Sulfosalzen in Lösung und werden aus dieser Lösung durch Säuren wieder abgeschieden.

Antimontrisulfid, Sb_2S_3, Dreifach-Schwefelantimon, ist in zwei Modificationen, als krystallisirtes und amorphes, bekannt.

Die krystallisirte Modification kommt unter dem Namen Grauspiessglanzerz in der Natur vor und ist als *Stibium sulfuratum nigrum* officinell. Die amorphe Modification ist ein rothes Pulver, welches durch Behandeln aller nach dem Typus SbX_3 zusammengesetzten Antimonverbindungen mit Schwefelwasserstoff erhalten wird. Sie ist der Hauptbestandtheil des *Kermes minerale.* In verdünnten Säuren ist sie unlöslich, in concentrirten dagegen, z. B. in conc. Salzsäure, löslich. In Schwefelalkalien löst sich das Antimontrisulfid zu Salzen der sulfoantimonigen Säure SbS_3H_3.



$$Sb_2S_3 + 3\,Na_2S = 2\,SbS_3Na_3$$

Antimontrisulfid. Natriumsulfid. Sulfantimonigsaures Natrium.

Beim Erhitzen schmilzt die rothe Modification und geht in die schwarze, krystallisirte über.

Stibium sulfuratum nigrum wird aus dem natürlich vorkommenden Grauspiessglanzerz durch Saigerung gewonnen. Dieser Process beruht auf der leichten Schmelzbarkeit des Schwefelantimons und wird in der Weise ausgeführt, dass man in geeigneten Oefen die Grauspiessglanzerze erhitzt. Das Schwefelantimon schmilzt, fliesst ab und wird gesammelt, während die erdigen Bestandtheile der Erze zurückbleiben. In den Handel gelangt das Schwefelantimon in bläulich schwarzen, stark glänzenden, strahlig krystallinischen Massen, welche beim Anstreichen bläulich schwarz abfärben, oder als bläulich schwarzes, krystallinisches Pulver, welches gleichfalls bläulich schwarz abfärbt. Die gepulverten Präparate werden durch Mahlen und Schlämmen des ausgesaigerten Schwefelantimons erhalten. Sämmtliche im Handel vorkommenden Sorten sind durch Schwefelarsen mehr oder weniger verunreinigt; aus

diesem Grunde dürfen dieselben zum innerlichen Gebrauch für Menschen niemals verwendet werden. Dagegen steht ihrer Benutzung für die Veterinärpraxis nichts im Wege. In der Technik wird das Schwefelantimon zur Herstellung von Reibflächen für schwedische Zündhölzer (3 Th. amorpher Phosphor, 3 Th. Schwefelantimon, 1 Th. Gummi) und zu pyrotechnischen Zwecken angewendet. Beim Mischen mit chlorsaurem Kalium ist die grösste Vorsicht zu beobachten und Druck und Reibung sorgfältig zu vermeiden.

Prüfung. 2 g gepulvertes Schwefelantimon sollten sich beim Kochen mit 20 ccm Salzsäure unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff mit Hinterlassung eines höchstens 0,01 g (= 0,5%) betragenden Rückstandes auflösen. (Schwefelarsen, welches in Salzsäure nahezu unlöslich ist.)

Antimonpentasulfid, Sb_2S_5, *Stibium sulfuratum aurantiacum,* Goldschwefel.

Zur Darstellung werden 70 Th. krystallisirte Soda mit 250 Th. heissem Wasser in einem eisernen Kessel gelöst und der kochenden Lösung unter Umrühren 26 Th. frisch gebrannter, und mit 80 Th. Wasser abgelöschter Kalk, ferner 36 Th. fein gepulvertes schwarzes Schwefelantimon und 7 Th. Schwefelblumen zugesetzt. Man kocht das Gemisch unter beständigem Umrühren und unter jeweiliger Ersetzung des verdampften Wassers so lange, bis das Schwefelantimon gelöst ist, was man an dem Verschwinden der grauen Färbung erkennt. Sobald dies der Fall ist, lässt man erkalten, filtrirt die Flüssigkeit ab, kocht den Rückstand nochmals mit 150 Th. Wasser aus und concentrirt die vereinigten Filtrate durch Eindampfen bis zum Salzhäutchen. Die nach dem Erkalten erhaltenen Krystalle (des sog. Schlippe'schen Salzes) werden auf einem Trichter gesammelt, nach dem Abtropfen mit einer stark verdünnten Natronlauge gewaschen und zwischen Filtrirpapier getrocknet. — 24 Th. dieser Krystalle werden alsdann in 100 Th. destill. Wasser gelöst, die filtrirte Lösung wird mit 600 Th. destill. Wasser verdünnt und unter Umrühren in ein erkaltetes Gemisch von 9 Th. Schwefelsäure und 200 Th. destill. Wasser eingegossen. Den entstandenen Niederschlag wäscht man erst durch Decantiren und hierauf auf einem Filter oder Tuche so lange mit destill. Wasser, bis die abtropfende Flüssigkeit keine Schwefelsäure mehr enthält, presst ihn dann zwischen Filtrirpapier ab und trocknet ihn an einem dunklen Ort bei etwa 25° C. möglichst schnell und vollkommen, am besten auf porösen Tellern.

Beim Kochen von Aetzkalk (Calciumhydroxyd) mit Soda entsteht unlöslicher kohlensaurer Kalk und Natriumhydroxyd.

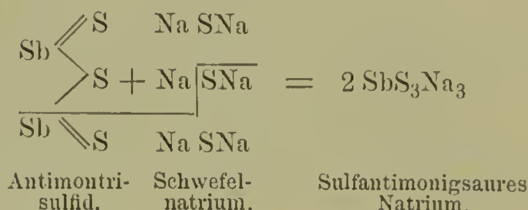


$$Ca(OH)_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + 2\,NaOH$$

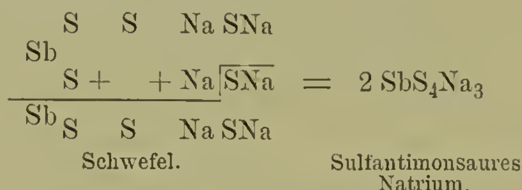
Calciumhydroxyd. Soda. Calciumcarbonat. Natriumhydroxyd.

Man könnte daher ebensogut direct Natronlauge anwenden, aus öconomischen Rücksichten aber wird ein Gemenge von Soda und Aetzkalk vorgezogen. — Wird nun die wässrige Natronlauge mit Schwefel erhitzt, so bildet

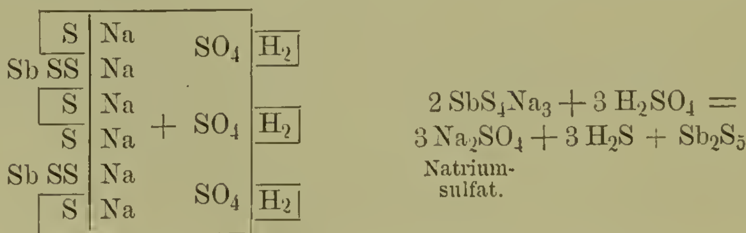
sich neben anderen nebensächlichen Schwefelverbindungen vorzugsweise Schwefelnatrium Na_2S. Dieses würde das vorhandene Schwefelantimon zu sulfantimonigsaurem Natrium SbS_3Na_3 auflösen;



da aber gleichzeitig ein Ueberschuss von freiem Schwefel vorhanden ist, so bildet sich dadurch, dass dieser gleichfalls in Reaction tritt, nicht dieses Salz, sondern das sulfantimonsaure Natrium SbS_4Na_3.

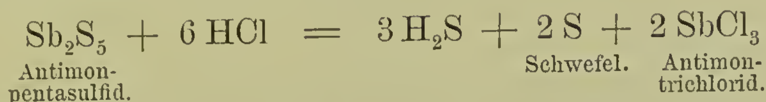


Das sulfantimonsaure Natrium, welches von seinem Entdecker *Schlippe* den Namen Schlippe'sches Salz erhalten hat und in grossen farblosen Tetraëdern von der Zusammensetzung $SbS_4Na_3 + 9H_2O$, krystallisirt, wird, um es von anhaftender Mutterlauge zu befreien, mit ganz verdünnter Natronlauge gewaschen. — Die im Schwefelantimon fast nie fehlenden Schwefelverbindungen des Arsens wurden bei der Darstellung in gleichfalls lösliches sulfarsensaures Natrium AsS_4Na_3 umgewandelt, welches seiner leichten Löslichkeit wegen in den Mutterlaugen bleibt. — Hierauf wird das Salz, da es schon durch die Kohlensäure der Luft sich zersetzt, ohne Aufenthalt in Wasser gelöst und in die, wie angegeben, verdünnte Schwefelsäure eingetragen. Man sollte vermuthen, dass bei Einwirkung einer Säure auf das sulfantimonsaure Natrium sich die freie Sulfantimonsäure SbS_4H_3 abscheiden würde; dieselbe aber ist in freiem Zustande bisher nicht bekannt, zerfällt vielmehr im Augenblicke des Entstehens in Antimonpentasulfid (Goldschwefel) und Schwefelwasserstoff.



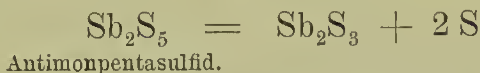
Sobald der erhaltene Niederschlag gehörig ausgewaschen ist, wird er durch Pressen von dem anhaftenden Wasser möglichst befreit und in dünnen Schichten bei einer 30° nicht übersteigenden Temperatur an einem dunklen Orte möglichst schnell getrocknet, andernfalls findet durch den Sauerstoff der Luft Oxydation desselben statt und man erhält ein stark sauer reagirendes Präparat.

Der Goldschwefel ist ein lebhaft rothes, stark abfärbendes, in reinem Zustande geruchloses Pulver, welches in Wasser und stark verdünnten, kalten Säuren unlöslich ist. In concentrirten Säuren, z. B. in der officinellen Salzsäure, löst er sich, namentlich beim Erwärmen, leicht unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Schwefel.



$$Sb_2S_5 + 6\,HCl = 3\,H_2S + 2\,S + 2\,SbCl_3$$

Er löst sich ferner in ätzenden Alkalien und in Schwefelalkalien, sowie in der etwa 200fachen Menge Ammoniakflüssigkeit auf. Von Ammoniumcarbonat wird er nicht gelöst. (Unterschied von den Arsensulfiden.) Unter dem Einfluss von Luft und Licht wird er unter Bildung von Antimontrioxyd Sb_2O_3 und Schwefelsäure leicht oxydirt und reagirt dann stark sauer. Er ist deshalb möglichst gut ausgetrocknet in gut schliessenden Gefässen, vor Licht geschützt, aufzubewahren. Beim Erhitzen (im Reagensrohr) spaltet er sich in leicht flüchtigen Schwefel, welcher sich an den kälteren Theilen des Glases als gelbes Sublimat absetzt, und in leicht schmelzendes schwarzes Schwefelantimon Sb_2S_3, welches nach



$$Sb_2S_5 = Sb_2S_3 + 2\,S$$

dem Erkalten zu einer schwarzen, strahlig krystallinischen Masse erstarrt.

Prüfung. Wird 1 g Goldschwefel mit 20 ccm Wasser durchschüttelt, so soll das Filtrat davon durch Silbernitrat nur schwach opalisirend getrübt, aber nicht gebräunt werden. (*Salzsäure* weisse Trübung, *Schwefelalkalien* braune Färbung.) Baryumnitratlösung darf das Filtrat nicht sofort trüben (weisse Trübung von Baryumsulfat zeigt *Schwefelsäure* an). — 1 g Goldschwefel wird mit 100 ccm Wasser auf 10 ccm eingekocht, nach dem Erkalten filtrirt und auf 1 ccm eingedampft. Wird diese Flüssigkeit mit 3 ccm Zinnchlorürlösung vermischt, so darf im Laufe einer Stunde eine Färbung nicht eintreten (Braunfärbung = Arsen).

Wirkung und Anwendung. Grosse Dosen von Goldschwefel wirken, wahrscheinlich wegen des Gehaltes an Antimonoxyd, brechenerregend. Kleine Gaben wirken expectorirend. Daher viel verordnet bei Bronchialcatarrhen.

Reactionen auf Antimonverbindungen.

Schwefelwasserstoff fällt aus sauren Lösungen rothes Schwefelantimon, das in conc. Salzsäure und ebenso in Schwefelalkalien löslich ist. — Die löslichen Salze geben auf Zusatz von

viel Wasser meist weisse Niederschläge, die in Weinsäure löslich sind (Unterschied von Bismuthsalzen). Ueber den Nachweis im Marsh'schen Apparat vergl. Antimonwasserstoff und Arsenwasserstoff.

Bor.

B = 11.

Das Bor kommt in der Natur entweder als freie Borsäure $B(OH)_3$ oder in Form von Boraten, d. h. borsauren Salzen vor. Solche natürlich vorkommende Salze sind z. B. Tinkal oder Borax $B_4O_7Na_2 + 10\,H_2O$, Borocalcit $B_4O_7Ca + 4\,H_2O$ und Boracit. Die wichtigsten Fundstätten der Borverbindungen sind: Toscana, die Liparischen Inseln, die asiatische Küste am Marmarameer, Böhmen und Stassfurt. Das elementare Bor ist in zwei allotropen Modificationen, nämlich in amorphem und in krystallisirtem Zustande bekannt.

Das amorphe Bor wird durch Glühen von Bortrioxyd B_2O_3 mit metallischem Natrium bei Luftabschluss erhalten; es ist ein grünlich braunes Pulver, welches an der Luft erhitzt wieder zu Bortrioxyd B_2O_3 verbrennt. — Das krystallisirte Bor wird durch Glühen von Bortrioxyd mit metallischem Aluminium gewonnen. In reinem Zustande bildet es farblose, durchsichtige, quadratische Krystalle von grosser Härte und starker Lichtbrechung. Man pflegt dieselben daher als Bordiamanten zu bezeichnen. Beim Erhitzen an der Luft ist diese Modification im Gegensatze zu der amorphen beständig.

Seinen chemischen Eigenschaften nach ist das Bor unzweifelhaft ein Nichtmetall; seiner Dreiwerthigkeit wegen würde es am besten in die Stickstoffgruppe passen, indessen besitzt es mit den Gliedern dieser Gruppe nur wenig Gemeinsames. Es ist daher hier der Stickstoffgruppe angehängt worden.

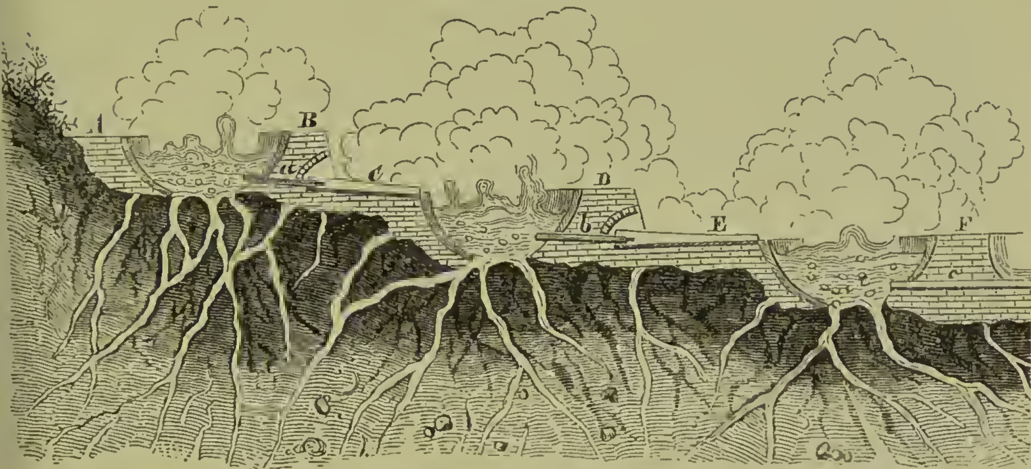
Verbindungen des Bors.

Borwasserstoff, BH_3, ist bisher nur mit freiem Wasserstoff gemengt erhalten worden.

Die Halogenderivate des Bors BCl_3, BBr_3, BJ_3 entstehen durch directe Vereinigung von Bor mit den Halogenen: sie sind sehr interessante Körper, entbehren aber für uns der Wichtigkeit.

Borsäure, $B(OH)_3$, Orthoborsäure, *Acidum boricum.* In einigen vulkanischen Gegenden, namentlich in den Marschen (Maremmen) Toscana's, entströmen dem Erdboden siedend heisse Wasserdämpfe, welche Borsäure mit sich führen. Die austretenden Dampfströme (Soffioni, Fumacchien, Fumarolen genannt) condensiren sich und bilden kleine teichartige Wasseransammlungen, welche Lagoni heissen. Das etwa 2% Borsäure enthaltende Wasser derselben wird in sehr langen, flachen Bleipfannen mit Hülfe der den Soffioni entströmenden Wärme concentrirt, bis Borsäure auszukrystallisiren beginnt. Dieselbe wird gesammelt und durch Umkrystallisiren gereinigt. Die so gewonnene Borsäure dient meist zur Herstellung von Borax; die für den medicinischen Gebrauch bestimmte wird erst aus diesem Salz gewonnen. Zu

Fig. 15.



AB. CD. EF, terrassenförmig übereinander liegende gemauerte Bassins, in welche die gesättigte Borsäurelösung durch die Rinnen a und b abläuft.

diesem Zwecke löst man 10 Th. Borax in 30 Th. kochendem Wasser und setzt 11 Th. reiner off. Salpetersäure hinzu. Die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Krystalle werden abgepresst und durch nochmaliges Umkrystallisiren gereinigt.

Die Borsäure bildet grosse, farblose, glänzende Schuppen, die sich beim Zerreiben zwischen den Fingern fettartig anfühlen. Sie ist in etwa 25 Th. Wasser gewöhnlicher Temperatur und in 3 Th. siedenden Wassers löslich. Ferner löst sie sich in 15 Th. Alkohol; auch in Glycerin ist sie nicht unbeträchtlich löslich. — Eine gesättigte Lösung der Borsäure in Glycerin von gallertartiger Consistenz wird mit dem Namen Boroglycerin bezeichnet.

Beim Erhitzen schmilzt die Borsäure und erstarrt dann beim Erkalten zu einem farblosen Glasflusse. Mit Wasserdämpfen, sowie auch mit Alkoholdämpfen ist sie flüchtig. Ersterer Umstand macht es erklärlich, warum die Soffioni Oberitaliens eine Quelle zur Borsäuregewinnung sein können.

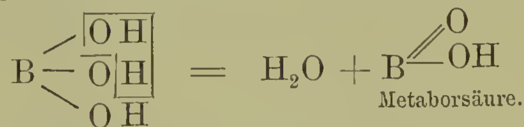
Sehr characteristisch für die Borsäure ist der Umstand, dass sie in salzsaurer Lösung den gelben Curcumafarbstoff in tiefes Braun verwandelt, dass ferner sowohl die alkoholische Lösung wie diejenige in Glycerin beim Entzünden mit grüngesäumter Flamme verbrennen. Die letztere Lösung muss dabei natürlich durch Erhitzen auf ihre Entzündungstemperatur gebracht werden. Die Reaction ist dadurch zu erklären, dass sich flüchtige Aether der Borsäure bilden (Borsäure-Aethyläther, Borsäure-Glycerinäther), welche mit grüner Flamme verbrennen.

Prüfung. Die 2procentige wässrige Lösung darf weder durch Schwefelwasserstoff (Metalle wie Blei, Kupfer), noch durch Baryumnitrat (Schwefelsäure), noch durch Silbernitrat (Chlor), noch durch Ammoniumoxalat (Calcium), noch, nach dem Uebersättigen mit Ammoniakflüssigkeit, durch Natriumphosphat (Magnesium) verändert werden; 50 ccm einer unter Zusatz von Salzsäure bereiteten wässrigen Lösung (1 = 50) dürfen unter Zusatz von 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort gebläut werden (Eisen).

Wirkung und Anwendung. Borsäure (und ihre Salze) wirkt fäulnisswidrig, antiseptisch. Aeusserlich in Form von Salben und Verbandwässern in der Wundbehandlung, Augenheilkunde, zu Gurgelwässern. Innerlich selten bei abnormen Gährungen des Magens, Diphtherie, Infectionskrankheiten. Erst sehr grosse Gaben wirken toxisch. Sehr viel verwendet zum Conserviren von Nahrungsmitteln!

Wohlcharacterisirte, von der normalen Borsäure $B(OH)_3$ sich ableitende Salze sind so gut wie gar nicht (Magnesiumborat ausgenommen) bekannt.

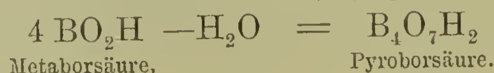
Auf 80° C. erwärmt, geht die Borsäure unter intramolekularer Wasserabspaltung über in Metaborsäure BO_2H.



$$B(OH)_3 = H_2O + B{\scriptstyle\diagup}^{O}_{OH}$$

Metaborsäure.

Von dieser Säure leiten sich einige gut bekannte Salze, Metaborate, ab, die jedoch für uns keine Wichtigkeit haben. — Wird die Metaborsäure auf 160° erhitzt, so lagern sich 4 Moleküle unter nochmaligem Wasseraustritt zusammen und man erhält die Pyroborsäure oder Tetraborsäure $B_4O_7H_2$.



$$\underset{\text{Metaborsäure.}}{4\,BO_2H} - H_2O = \underset{\text{Pyroborsäure.}}{B_4O_7H_2}$$

Von dieser Säure leiten sich die bekannten borsauren Salze ab, welche durch Neutralisiren der Borsäure mit Basen erhalten werden. Das wichtigste ist:

Natriumpyroborat, $B_4O_7Na_2 + 10H_2O$, *Borax*, *Natrium boracicum*. Kommt natürlich unter dem Namen Tinkal vor und wird entweder durch Reinigung dieses Naturproductes oder durch Sättigen der toscanischen Borsäure mit Natriumcarbonat gewonnen. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt der Borax mit 10 Mol. H_2O in grossen durchsichtigen, monoklinen Säulen, welche an der Luft etwas verwittern. Durch mehrfaches Umkrystallisiren kann er von den ihm anhaftenden Verunreinigungen befreit werden. Er ist in etwa 17 Th. Wasser gewöhnlicher Temperatur oder in 0,5 Th. siedenden Wassers löslich. In Glycerin löst er sich reichlich, in Alkohol dagegen ist er unlöslich.

Die wässrige Lösung schmeckt laugenhaft und bläut rothes Lackmuspapier; selbst mit Salzsäure angesäuert bräunt sie Curcumapapier. Der Borax färbt die Weingeistflamme an und für sich nicht grün, die Färbung tritt aber sofort hervor, sobald man durch Zusatz von etwas Schwefelsäure die Borsäure in Freiheit setzt. Auf der Oese eines Platindrahtes in eine nicht leuchtende Flamme gebracht, bläht er sich stark auf und färbt die Flamme intensiv gelb (Natriumflamme), schliesslich schmilzt er zu einem farblosen Glase, welches von vielen Metalloxyden characteristisch gefärbt wird, z. B. von CuO blau, Cr_2O_3 grün, CoO blau, MnO violett.

Prüfung. Die 2procentige wässrige Lösung soll weder durch Schwefelwasserstoff (Metalle wie unter Borsäure), noch durch Ammoniumoxalat (Erden, z. B. Kalk) verändert werden. Beim Ansäuern mit Salpetersäure soll sie nicht aufbrausen (kohlensaure Salze, z. B. Soda) und diese Lösung darf auf Zusatz von Baryumnitrat (Schwefelsäure) oder Silbernitrat (Chlor) höchstens opalisirend getrübt werden; also nur geringe Mengen dieser Verunreinigungen enthalten. 50 ccm der gleichen wässrigen Lösung dürfen durch Zusatz von 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort gebläut werden (Eisen).

Wirkung und Anwendung. Etwa wie Borsäure; am häufigsten zu cosmetischen Waschwässern benutzt.

Die Kohlenstoffgruppe.

Zu dieser Gruppe pflegt man den Kohlenstoff und das Silicium zu rechnen. Beide Elemente geben Sauerstoffverbindungen von entschieden sauerem Character, z. B. CO_2 Kohlen-

säure-Anhydrid, SiO_2 Kieselsäure-Anhydrid. Ihre Hydrate, die Kohlensäure und die Kieselsäure, sind wahre Säuren, denn ihr Wasserstoff ist leicht durch Metalle vertretbar.

Kohlenstoff.

C = 12.

Der Kohlenstoff ist ein sehr verbreitetes Element und kommt in der Natur in freiem Zustande als Diamant und Graphit vor. Ferner ist er ein wesentlicher Bestandtheil aller dem Thier- und Pflanzenreich entstammenden, sogen. organischen Substanzen und bildet den Hauptbestandtheil der durch langsame Verwesung aus abgestorbenen Pflanzenresten entstandenen fossilen Kohlen: Anthracit, Steinkohle, Braunkohle, Torf. In Verbindung mit Wasserstoff ist er in den mineralischen Oelen und Pecharten: Petroleum, Ozokerit, Asphalt enthalten. Er bildet ferner als Kohlensäure-Anhydrid einen zwar geringen, aber regelmässigen Bestandtheil der atmosphärischen Luft und kommt ausserdem in der Erdrinde in Form von kohlensauren Salzen, z. B. als Kreide, Marmor, Magnesit, Dolomit vor.

In freiem Zustande kommt der Kohlenstoff in verschiedenen Gestalten vor, welche sich auf folgende drei allotrope Modificationen zurückführen lassen: Diamant, Graphit, amorphe Kohle. In allen drei Modificationen ist er ein sehr beständiger Körper, der beispielsweise durch keinen gegenwärtig erreichten Hitzegrad verflüchtigt werden konnte. Bei der Verbrennung geben alle drei Modificationen als Endproduct Kohlensäure-Anhydrid.

a) Diamant wird im Ural, in Ostindien, Australien, Süd-Afrika und Brasilien gefunden. Er ist in farblosem Zustande reiner, krystallisirter Kohlenstoff, die gefärbten Exemplare enthalten wahrscheinlich geringe Mengen von Metalloxyden. Er krystallisirt im regulären System in den Formen des Rhombendodekaëders und ist meist durchsichtig, wasserhell und farblos, doch giebt es auch gelbe, grüne, blaue, rothe und schwarze Diamanten. Sein spec. Gewicht ist = 3,5. Die Elektricität leitet er nicht. Neben dem krystallisirten Bor ist er der härteste unter den bekannten Körpern und fast unschmelzbar. Im Sauerstoffstrom erhitzt verbrennt er, aber schwierig, zu Kohlensäure-Anhydrid CO_2.

Der Diamant ist seiner Härte und seines Lichtbrechungsvermögens wegen sehr geschätzt. Seinen höchsten Glanz erhält er aber erst durch Schleifen mit Diamantpulver oder „Demantbord". (Bedeutendste Schleifereien in Amsterdam.) Seine Klarheit und Farblosigkeit heissen sein „Wasser", sein Farbenspiel sein „Feuer". Die besten Exemplare werden zu Schmucksachen verarbeitet, die minderwerthigen und der Abfall zu Glaserdiamanten und zu De-

mantbord, die schwarzen auch vielfach zum Durchbohren von Felsen in eigens construirten Bohrern angewendet.

b) Graphit, *Plumbago*, bildet weiche, grauschwarze, krystallinische Massen, die stark abfärben. Er kommt in Böhmen, Bayern, Sibirien, Cumberland und anderwärts vor. Sein spec. Gewicht ist = 2,4. Er leitet die Elektricität sehr gut und wird deshalb in der Galvanoplastik angewendet, um Matrizen leitend zu machen. Er ist noch feuerbeständiger als der Diamant, verbrennt selbst in reinem Sauerstoff ausserordentlich schwierig und gilt gegenwärtig als unschmelzbar. Aus diesen Gründen verwendet man ihn zur Darstellung von Tiegeln, die hohe Temperaturen auszuhalten haben (Graphittiegel, Passauer Tiegel); mit Thon gemischt dient er zur Fabrikation von Bleistiften. Erwähnt sei noch seine Anwendung als Ofenschwärze und zum Ueberziehen von gewissen (Blancard's Eisen-) Pillen. Künstlich entsteht er beim Schmelzen von Gusseisen mit Kohle und ertheilt ersterem das bekannte graue, glänzende Aussehen.

c) Amorphe Kohle hinterbleibt in mehr oder weniger reinem Zustande bei der Erhitzung vieler organischer Substanzen (Holz, Zucker, Stärke u. a.) bei Luftabschluss. Sie enthält in der Regel noch Wasserstoff, Schwefel und Stickstoff und ausser diesen mineralische Substanzen. Die letzteren bleiben beim Verbrennen der Kohle als Asche zurück. Das spec. Gewicht ist im Durchschnitt = 1,6. Im Allgemeinen ist die amorphe Kohle, namentlich in porösem Zustande, ein schlechter Leiter der Elektricität; dichte, compacte Kohlensorten, z. B. die sog. Gaskohle, leiten die Elektricität dagegen vorzüglich und finden daher Anwendung im Bunsen'schen Element und bei Erzeugung des elektrischen Bogenlichtes. Je nach der Darstellungsmethode und der Art des gewählten Ausgangsmateriales unterscheidet man verschiedene Arten von amorpher Kohle, von denen als für uns wichtig Russ, Koks, Holzkohle und Thierkohle besprochen werden sollen.

Russ ist der reinste amorphe Kohlenstoff. Er bildet ein zartes schwarzes Pulver, welches weitverbreitete Anwendung findet. Die feinsten Sorten werden durch Verbrennen von Campher oder Sesamöl gewonnen und dienen namentlich zur Darstellung von chinesischer Tusche. — Die geringeren erhält man durch Verbrennen billigerer kohlenstoffhaltiger Materialien, z. B. den gemeinen Kienruss durch Verbrennen von Kienholz. Grosse Mengen werden auch aus Naphthalin und aus Theer in den Russbrennereien fabricirt. Die schlechten Sorten werden durch nochmaliges Brennen (Feinbrennen) von anhaftenden Verunreinigungen (Kohlenwasserstoffen) befreit und dadurch verbessert. Anwendung in bedeutenden Mengen zu Buchdruckerschwärze, Lacken, Stiefelwichse und als Anstrichfarbe.

Koks sind kleinblasige, graue, metallglänzende Massen, welche durch Erhitzen von Steinkohlen bei Luftabschluss (in Retorten) erhalten werden. Sie brennen schwieriger an wie Steinkohlen und erfordern zum Weiterbrennen auch grösseren „Zug“ als diese. Dafür aber geben sie auch stärkere Hitze und verbrennen ohne Rauch. Eine bedeutende Rolle spielen die Koks beim Hüttenbetrieb, bei dem man sie zum Reduciren der Erze benutzt. Sie haben hier manche Vorzüge vor den Steinkohlen, z. B. enthalten sie keinen Schwefel, können also auch die Kessel und Oefen nicht durch Bildung von Schwefelverbindungen schädigen. — Die bei der Leuchtgasfabrikation erhaltenen Koks

eignen sich nicht zum Reduciren der Erze, sie werden grösstentheils als Brennmaterial verbraucht.

Holzkohle wird durch Verkohlung von Hölzern jeder Art in Meilern oder Retorten dargestellt. Die in Meilern erhaltene ist die geschätztere, weil lockerere und porösere. Für die vorzüglichste gilt die Kohle des Lindenholzes, indessen dürften auch andere weiche Holzarten ebenso brauchbare Kohle liefern. Holzkohle, die für medicinische Zwecke benutzt wird, muss durch Auswaschen mit Salzsäure möglichst von den Aschebestandtheilen befreit und schliesslich nochmals gut ausgeglüht werden. — Die Holzkohle hat die Eigenschaft, besonders wenn sie vorher frisch ausgeglüht wurde, Gase, sowie färbende, riechende und schmeckende Substanzen an ihrer Oberfläche zu verdichten. Sie wird daher vielfach zum Entfärben benutzt. Indessen kann man sie bei Substanzen, deren Geruch und Geschmack man erhalten will, z. B. Likören, Parfüms etc., nicht anwenden. Von Wichtigkeit sind auch die antiseptischen Eigenschaften der Kohle, die wohl ihren Gebrauch als Zahnpulver veranlasst haben. Die Hauptanwendung findet die Holzkohle zu Schiesspulver.

Thierkohle wird dargestellt durch Erhitzen von Blut oder von entfetteten Knochen bei Luftabschluss. Sie enthält fein vertheilten Kohlenstoff und, wenn sie aus Knochen gewonnen wurde, ausserdem noch grosse Mengen (bis 80%) phosphorsauren Kalkes. Der zum pharmaceutischen Gebrauch bestimmten Thierkohle entzieht man den phosphorsauren Kalk mit Salzsäure, wäscht sie sehr gut aus und glüht sie vor dem Gebrauche nochmals bei Luftabschluss. Die Thierkohle ist durch hervorragende entfärbende Eigenschaften ausgezeichnet und hat den Vorzug, weder Geruch noch Geschmack des zu entfärbenden Körpers zu schädigen, bezw. zu entfernen. Sie wird in sehr grossen Mengen zur Entfärbung der Zuckersäfte bei der Fabrikation des Zuckers aus Runkelrüben benutzt. Geringere Sorten werden als *Spodium nigrum, Ebur ustum* zur Bereitung der Schuhwichse ebenfalls in grossen Quantitäten verbraucht.

Im Anschluss an die eben erwähnten amorphen Kohlearten sollen hier noch Besprechung finden die sog. fossilen Kohlen, deren Haupt- und wichtigster Bestandtheil gleichfalls amorpher Kohlenstoff ist. Ihrem Alter nach rangiren sie, mit dem jüngsten Gliede angefangen, in folgender Reihenfolge: Torf, Braunkohle, Steinkohle, Anthracit.

Torf ist das Product freiwilliger Zersetzung von Vegetabilien. Vorzugsweise sind es sumpflebige Pflanzen, namentlich *Hypnum*- und *Sphagnum*-Arten, welche die Torfbildung veranlassen. (*Sphagnum* das Torfmoos.) Der Torf gehört der gegenwärtigen Periode an, und noch heutzutage findet unter günstigen Bedingungen Torfbildung statt.

Man benutzt den Torf als Brennmaterial oder unterwirft ihn der Destillation zur Gewinnung von Kohlenwasserstoffen, z. B. Paraffin; ferner ist er an Stelle von Stroh zu „Streu" empfohlen worden.

Braunkohlen sind wie der Torf durch natürliche Veränderung von Vegetabilien entstanden, gehören aber einer weit früheren Periode an als dieser. Sie werden in verschiedenem Zustande in Deutschland ziemlich verbreitet gefunden. Gewöhnlich ist die Structur der Pflanzenfaser noch deutlich erkennbar, bisweilen aber ist eine solche Differenzirung nicht mehr nachzu-

weisen. Eine geschätzte Braunkohlenart ist der „Jaget“, „Gagat“ oder „Jet“, aus welchem die bekannten und beliebten Jet-Schmuckgegenstände fabricirt werden.

Die Braunkohlen sind ein geschätztes Brennmaterial. Grosse Mengen werden der trocknen Destillation unterworfen behufs Gewinnung von Paraffin, Solaröl, Photogen; auch Bernsteinsäure wird unter den Producten dieser Destillation gewonnen. (Bedeutende Anlagen dieser Art in der Gegend von Halle.)

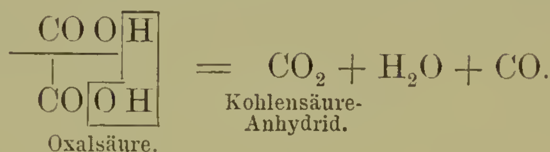
Steinkohlen gehören zu den wichtigsten Naturproducten, die bisher in der Erdrinde gefunden wurden. Sie sind die Reste einer längst vergangenen Vegetationsperiode und entstammen vorzugsweise Pflanzen aus der Klasse der Baumfarne, deren Stämme, in mächtigen Schichten übereinander gelagert, sich im Verlaufe der Zeit allmählig zu dem umgewandelt haben, was wir Steinkohle nennen. Die Steinkohlen sind älter als die Braunkohlen, daher in ihrer Zersetzung weiter vorgeschritten. Nur ausnahmsweise lässt sich bei ihnen eine gewisse Structur nachweisen. Die bekanntesten und wichtigsten Lager in Deutschland sind diejenigen in Sachsen, Saarbrücken, Schlesien, Westphalen. England ist gleichfalls mit Steinkohlen reich gesegnet.

Anthracit ist die älteste fossile Kohlenart und beinahe reiner Kohlenstoff (bis zu 98 %). Er bildet glänzende, schwarze Massen von glänzendem, muscheligem Bruche. In Deutschland wird er an einigen Stellen in Schlesien gefunden.

Nach dem bisher befolgten Gange dieses Leitfadens sollten jetzt eigentlich die Verbindungen des Kohlenstoffs abgehandelt werden. Indessen ihre Anzahl ist eine ausserordentlich grosse und ihr Studium ein nach mancher Richtung hin complicirteres wie dasjenige der Verbindungen der anderen Elemente. — Es ist daher von jeher Brauch gewesen, die Verbindungen des Kohlenstoffs erst nach dem Studium der übrigen Elemente als besonderes Capitel unter dem Namen „organische Chemie“ zu besprechen. — Früher allerdings, als man überhaupt eine Scheidung der Chemie in anorganische und organische machen zu müssen glaubte, waren zu diesem Vorgehen andere Gründe massgebend, welche in der Einleitung zu dem Capitel der organischen Chemie Erwähnung finden sollen. Aber auch gegenwärtig noch wird diese Eintheilung, obgleich theoretische Gründe dazu nicht mehr vorhanden sind, und zwar aus practischen Gründen, beibehalten, weil es sich erfahrungsgemäss empfiehlt, zuvor das relativ einfachere Studium der übrigen Elemente vorangehen zu lassen und erst dann, mit diesen Vorkenntnissen ausgerüstet, an dasjenige der immerhin etwas complicirten Kohlenstoffverbindungen heranzutreten.

Einige einfach constituirte Verbindungen des Kohlenstoffs müssen wir jedoch schon jetzt in den Kreis unserer Betrachtungen ziehen, weil ohne ihre Kenntniss das Verständniss mancher Verbindungen der im Folgenden zu behandelnden Elemente ein mangelhaftes sein würde. Es sind: das Kohlenoxyd CO, das Kohlendioxyd CO_2, die Kohlensäure CO_3H_2, der Schwefelkohlenstoff CS_2 und die Cyanwasserstoffsäure HCN.

Kohlenoxyd, CO. Bildet sich durch unvollständige Verbrennung von Kohle bei ungenügendem Luftzutritt. Es entsteht daher immer in mit Steinkohlen geheizten Oefen, wenn bei dem Verbrennungsprocess durch vorzeitiges Schliessen der Ofenklappe der Luftzutritt gehemmt wird. Rein kann es erhalten werden durch Erhitzen von Oxalsäure mit concentrirter Schwefelsäure. Die Oxalsäure zerfällt dabei in Kohlenoxyd, Kohlensäure-Anhydrid und Wasser.



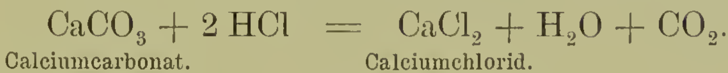
Zur Entfernung des Kohlensäure-Anhydrids leitet man das Gasgemisch vor dem Auffangen durch eine Lösung von Aetznatron oder Aetzkali. — Das Kohlenoxyd ist ein farbloses, geruchloses Gas, welches, an der Luft entzündet, mit bläulicher Flamme zu Kohlensäure-Anhydrid CO_2 verbrennt. In chemischer Hinsicht ist es ein Reductionsmittel, indem es die Neigung hat, unter Aufnahme von Sauerstoff in CO_2 überzugehen. Eingeathmet wirkt es intensiv giftig, indem es dem Blute Sauerstoff entzieht und mit dem Hämoglobin eine Verbindung eingeht (Kohlenoxyd-Hämoglobin). Gegenmittel: Einathmung frischer Luft.

Das Kohlenoxydhämoglobin unterscheidet sich vom Oxyhämoglobin dadurch, dass die beiden Absorptionsstreifen desselben durch Zusatz von Schwefelammonium nicht zu einem einzigen breiten Bande vereinigt werden.

Das Kohlenoxyd ist der andere jener beiden Körper (Stickoxyd hatten wir als ersten kennen gelernt), dessen chemische Zusammensetzung wir auf Grund der von uns angenommenen Werthigkeit der Elementaratome nicht erklären können. In der Verbindung $= C = O$ hat der Kohlenstoff zwei nicht gesättigte Affinitäten. — Wir rechnen daher das Kohlenoxyd zu den ungesättigten Verbindungen.

Kohlendioxyd, CO_2, Kohlensäure-Anhydrid, ist in der Luft zu durchschnittlich 0,04 % enthalten. Ferner findet es sich in vielen Mineralquellen (Säuerlingen) und in geringeren Mengen in allen Quellwässern aufgelöst; an manchen Orten entströmt es direct der Erde, z. B. in der Eifel und in der Hundsgrotte bei Neapel. In Form von kohlensauren Salzen ist es in der Erdrinde weit verbreitet und bildet als kohlensaurer Kalk (Marmor, Kreide) und als kohlensaure Magnesia (Magnesit) ganze Gebirgszüge. Es entsteht bei jeder vollständigen Verbrennung von Kohlenstoff und kohlenstoffhaltigen Verbindungen und ist ein Product des thierischen und pflanzlichen Stoffwechsels (wird ausgeathmet).

In der Technik wird es meist dargestellt durch Verbrennen von Coks; im Laboratorium erhält man es am bequemsten durch Zersetzen von kohlensauren Salzen mit Säuren (Marmor oder Kreide + Salzsäure, oder Magnesit + Schwefelsäure).



$$\underset{\text{Calciumcarbonat.}}{CaCO_3} + 2\,HCl = \underset{\text{Calciumchlorid.}}{CaCl_2} + H_2O + CO_2.$$

Das Kohlendioxyd ist ein farbloses Gas von säuerlichem Geruch und Geschmack; sein spec. Gewicht, auf Luft bezogen, ist gleich 1,524. Durch starken Druck und Temperaturerniedrigung wird das Gas verflüssigt zu „flüssiger Kohlensäure". Dieselbe erzeugt beim Verdampfen so grosse Temperaturerniedrigung, dass sie schliesslich zu fester Kohlensäure, einer weissen, schneeartigen Masse, erstarrt.

Durch Verdampfung flüssigen oder festen Kohlensäure-Anhydrids wird eine bedeutende Temperaturerniedrigung hervorgebracht. Durch Einwirkung fester Kohlensäure kann beispielsweise Quecksilber in festen, hämmerbaren Zustand übergeführt werden. — Die flüssige Kohlensäure wird ihrer hohen Dampfspannung (hohen Dampftension) wegen neuerdings vielfach als motorische Kraftquelle mit Vortheil benutzt (z. B. in Torpedos, Bierdruckapparaten etc.).

In Wasser ist das Kohlensäuregas ziemlich löslich; es ist in allen Quellwässern in gelöster Form enthalten und ertheilt diesen den erfrischenden und belebenden Geschmack. An Kohlensäure besonders reiche Quellen heissen Säuerlinge. — Durch Temperaturerniedrigung und unter Druck wird die Löslichkeit des Kohlensäuregases in Wasser gesteigert. Unter gewöhnlichem Drucke löst beispielsweise Wasser von 14° C. sein gleiches Volumen von Kohlensäuregas und bei 0° C. löst es 1,79 Volume. — 1 Volum

Wasser von 14° C. löst bei 2 Atmosphären Druck 2 Volume, bei 3 Atmosphären Druck 3 Volume Kohlensäuregas u. s. w. — Bei Aufhebung oder Verminderung des Druckes entweicht der unter höherem Drucke absorbirte Antheil des Gases unter Aufbrausen, worauf das Moussiren unserer kohlensäurehaltigen Getränke, des Champagners, des Bieres, der Limonaden und des Selters- und Sodawassers, zurückzuführen ist. Durch Erhitzen kann sämmtliche in einer Flüssigkeit gelöste freie Kohlensäure ausgetrieben werden.

Das Kohlensäure-Anhydrid erhält im Sprachgebrauch sehr häufig den Namen Kohlensäure. Thatsächlich ist diese Bezeichnung falsch. Es ist ein Oxyd des Kohlenstoffs und schon deswegen keine Säure, weil es überhaupt keinen Wasserstoff besitzt. In trocknem Zustande zeigt es auch weder saure noch basische Reaction, wirkt z. B. auf Lackmus nicht ein. Erst von Kohlensäure in wässriger Lösung wird blaues Lackmuspapier geröthet (beim Trocknen tritt wieder die blaue Färbung ein), und dies Verhalten ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die wässrige Lösung das Kohlensäurehydrat CO_3H_2 enthält.

Das Kohlensäure-Anhydrid unterhält weder die Verbrennung noch die Athmung; ein entzündeter Körper verlöscht in dieser Gasart, Menschen und Thiere ersticken. Es hat dies seinen Grund nicht in specifisch giftigen Eigenschaften des Kohlensäure-Anhydrids selbst, sondern darin, dass der zum Verbrennen, zum Lebensprocess nothwendige Sauerstoff fehlt.

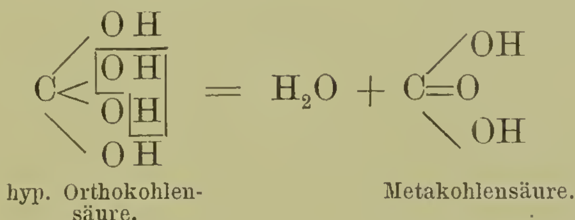
Anwendung. Kohlensäure in wässriger Auflösung (z. B. Saturationen, Mineralwässern) genossen, regt die Magenschleimhaut an und befördert die Resorption der eingeführten Flüssigkeit. — Aeusserlich wird Kohlensäure in Form von reizenden Bädern verordnet.

Reaction. Das Kohlensäure-Anhydrid wird daran erkannt, dass es, in klares Kalk- und Barytwasser eingeleitet, einen weissen Niederschlag von Calciumcarbonat, bezw. Baryumcarbonat erzeugt.

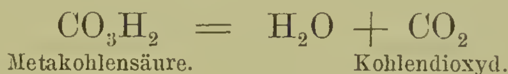
Kohlensäurehydrat, CO_3H_2, *Acid. carbonicum.* Wenn, wie in der Einleitung gesagt wurde, Säuren durch Sättigung der Metalloïde mit der Hydroxylgruppe —OH entstehen, so müsste die normale Säure des Kohlenstoffs die Formel $C(OH_4)$ oder CO_4H_4 besitzen. Diese Säure, die Orthokohlensäure, ist in freiem Zustande noch nicht dargestellt, indessen sind in der organischen

Chemie Verbindungen bekannt, welche sich unzweifelhaft von diesem Körper ableiten. Derivate dieser Säure aus der unorganischen Chemie sind nicht bekannt.

Die gewöhnlichen kohlensauren Verbindungen leiten sich her von der Metakohlensäure CO_3H_2, welche man sich aus der Orthokohlensäure CO_4H_4 durch intramolekulare Abspaltung von Wasser entstanden denken kann.



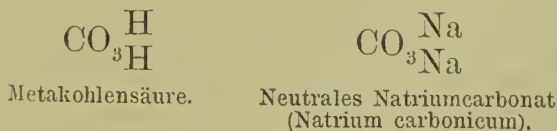
Auch die Metakohlensäure ist in freiem Zustande noch nicht dargestellt worden. Es wird aber gegenwärtig angenommen, dass sie in der wässrigen Lösung des Kohlensäure-Anhydrids enthalten sei. Bei allen Versuchen, die freie Säure zu gewinnen, spaltet sie sich in das Anhydrid und Wasser.



Die Kohlensäure bildet eine grosse Reihe von Salzen, welche Carbonate genannt werden, und zwar ist sie eine zweibasische Säure; beide Wasserstoffatome sind durch Metall vertretbar. — Wie alle mehrbasischen Säuren giebt sie durch nur theilweise Ersetzung des Wasserstoffs mit Metall saure Salze. Dieselben heissen saure kohlensaure oder doppeltkohlensaure Salze, auch Bicarbonate.

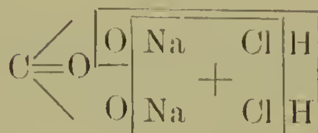


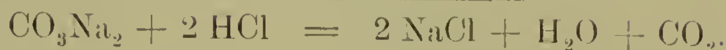
Durch Vertretung beider Wasserstoffatome mittels Metall werden die neutralen Salze erhalten, welche schlechthin auch Carbonate genannt werden.



Versucht man durch Einwirkung einer stärkeren Säure das Kohlensäurehydrat aus einem seiner Salze in Freiheit zu setzen,

so zerfällt dasselbe im Momente des Entstehens in Wasser und Kohlensäure-Anhydrid.





$$CO_3Na_2 + 2\,HCl = 2\,NaCl + H_2O + CO_2.$$

Auf dieses Verhalten des Kohlensäurehydrates sind zurückzuführen: die Darstellung des Kohlensäure-Anhydrides aus kohlensauren Salzen durch Einwirkung von Säuren, ferner die Bereitung der Saturationen und der Gebrauch der Brausepulver.

Den eben besprochenen Sauerstoffverbindungen des Kohlenstoffs entsprechen analoge Schwefelverbindungen, welche zum Theil auch bekannt sind.

Kohlenstoffdisulfid, CS_2, Schwefelkohlenstoff, *Carboneum sulfuratum.* Dieser Körper entsteht, analog dem Kohlendioxyd CO_2, durch directe Vereinigung von Kohlenstoff und Schwefel. Man gewinnt ihn, wenn man Schwefeldämpfe über glühende Kohlen leitet. Der so erhaltene rohe Schwefelkohlenstoff enthält neben Schwefel noch Wasser, Schwefelwasserstoff und Kohlenwasserstoffe, und besitzt einen sehr widerwärtigen Geruch. Zur Entfernung dieser Verunreinigungen wird er über Kalk, Chlorkalk und Bleisalzen mittels Wasserdampf destillirt.

In reinem Zustande bildet er eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von eigenthümlichem, nicht unangenehmen Geruche. Spec. Gewicht 1.272, Siedepunkt 46°. Entzündet verbrennt der Schwefelkohlenstoff mit blauer Flamme zu Kohlensäure-Anhydrid und Schwefligsäure-Anhydrid. Schwefelkohlenstoffdämpfe sind sehr leicht entzündlich, und Gemische von Luft und Schwefelkohlenstoffdämpfen explodiren mit furchtbarer Gewalt. Aus diesem Grunde gehört der Schwefelkohlenstoff zu denjenigen Körpern, bei deren Handhabung die dringendste Vorsicht geboten ist.

Der Schwefelkohlenstoff ist ein vorzügliches Lösungsmittel für Jod, Schwefel, gelben Phosphor, Fette, Oele, Kautschuk, Harze und erfährt daher in der Technik eine weitverbreitete Anwendung, z. B. zur Extraction von Fetten und Oelen aus Knochen und Samen. Eingeathmet wirkt er entschieden schädlich; für kleinere Thiere ist er ein tödtliches Gift und wird daher seit einigen Jahren anscheinend mit Erfolg zum Vertilgen der Reblaus (*Phylloxera*

devastatrix) benutzt, entweder in freiem Zustande oder in Form von xanthogensaurem Kalium, welches sich im Erdboden allmählig in Schwefelkohlenstoff umsetzt.

Cyanwasserstoffsäure, CNH, Blausäure, *Acidum cyanatum, Acidum hydrocyanicum.* Ihren Namen hat diese Säure daher erhalten, weil man sie auffasste als eine Verbindung von Wasserstoff mit der Cyangruppe (Radical) $-C\equiv N$. Die Formel für die Cyanwasserstoffsäure ist daher $H-C\equiv N$. Bisweilen aber wird sie, weil man für das Radical $-C\equiv N$ oft auch das Symbol Cy setzt, auch HCy geschrieben.

Die Blausäure kommt in den bitteren Mandeln in Form eines Glycosides[1]), des Amygdalins, vor. Dieses zerfällt unter dem Einflusse von Fermenten oder verdünnten Säuren (ein solches ist die in den bitteren Mandeln gleichfalls enthaltene eiweissartige Substanz, „das Emulsin") in Zucker, Bittermandelöl und Blausäure. Das in den Mandeln enthaltene Amygdalin wird beim Einmaischen des Mandelpulvers mit Wasser von dem gleichfalls anwesenden fermentartigen Emulsin, wie oben angegeben, zerlegt. Bei der Destillation gehen Blausäure und das Bittermandelöl als flüchtige Substanzen mit den Wasserdämpfen über, während der Rückstand im Wesentlichen aus ausgelaugter Cellulose besteht, welche unter dem Namen „Mandelkleie", Furfur Amygdalarum, Verwendung findet.

Die *Aqua Amygdalarum amararum* ist also im Wesentlichen eine Mischung von Bittermandelöl und Blausäure und soll von letzterer 0,1 % enthalten.

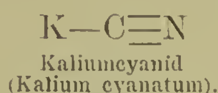
In reinem Zustande wird die Blausäure erhalten durch Destillation von gelbem Blutlaugensalz (Ferrocyankalium, Kalium ferrocyanatum) mit verdünnter Schwefelsäure. Sie ist eine farblose Flüssigkeit mit dem characteristischen Geruche nach bitteren Mandeln, welche sich leicht zersetzt und furchtbar giftige Eigenschaften besitzt. (Gegenmittel: frische Luft, Uebergiessen des Kopfes mit kaltem Wasser, und innerlich Chlorwasser, im Nothfalle Chlorkalk.) Wässrige Lösungen zersetzen sich leicht unter Bildung von ameisensaurem Ammoniak.



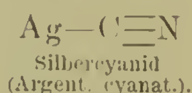
$$HCN + 2\,H_2O = \underset{\text{Ameisensaures Ammoniak.}}{HCOONH_4}$$

[1]) Glycoside sind organische Verbindungen, welche unter dem Einflusse eines Fermentes in Zucker und gewisse andere Substanzen zerfallen.

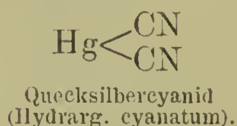
Die Cyanwasserstoffsäure besitzt nur ein einziges Wasserstoffatom und ist daher eine **einbasische** Säure. Ihre Salze heissen **Cyanide** (abweichend von der medicinischen Nomenclatur). Sie entstehen durch Ersetzung des Wasserstoffes der Säure mit Metall.



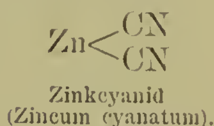
Kaliumcyanid
(Kalium cyanatum).



Silbercyanid
(Argent. cyanat.).



Quecksilbercyanid
(Hydrarg. cyanatum).



Zinkcyanid
(Zincum cyanatum).

Reactionen. Die Blausäure giebt mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag von Silbercyanid AgCN, der in Salpetersäure unlöslich, in Ammoniak dagegen löslich ist. Beim Erhitzen des Cyansilbers bleibt metallisches Silber zurück. (Unterschied von dem sehr ähnlichen Chlorsilber AgCl, welches unzersetzt schmilzt.) — Versetzt man eine blausäurehaltige Flüssigkeit mit einigen Tropfen Eisenoxydulsalzlösung (Ferr. sulfuric.) und ein wenig Eisenoxydsalzlösung (Liq. ferri sesquichlorati), hierauf mit einem Ueberschuss von Aetzkalilauge, so entsteht nach dem Ansäuern der Flüssigkeit mit Salzsäure ein blauer Niederschlag von Berliner Blau. — Dampft man eine neutrale (event. mit Ammoniak neutralisirte) blausäurehaltige Flüssigkeit mit einigen Tropfen **gelben** Schwefelammoniums auf dem Wasserbade zur Trockne, so giebt die filtrirte wässrige Lösung des Rückstandes mit **einem** Tropfen Eisenchlorid (Liq. ferri sesquichlorati) eine intensiv rothe Färbung, welche auf der Bildung von Schwefelcyaneisen (Rhodaneisen) beruht.

Wirkung und Anwendung. Blausäure in kleinen Gaben und in starker Verdünnung wirkt narkotisch. Grössere Gaben wirken giftig durch Lähmung des inneren Gaswechsels. 0,05 g **wasserfreie** Blausäure sind eine tödtliche Gabe. Wird nur als *Aqua Amygdalarum amararum* verordnet!

Silicium.

Si = 28.

Das Silicium (der Kieselstoff) ist in der Natur ausserordentlich weit verbreitet; zwar nicht in freiem Zustande, aber in Form von Kieselsäure oder kieselsauren Salzen ist es fast in jedem Ackerboden enthalten und bildet einen wesentlichen oder zufälligen Be-

standtheil fast aller Mineralien. Von den wichtigsten Verbindungen, in denen es vorkommt, seien folgende angeführt: Quarz, Bergkrystall (Amethyst und Rauchtopas sind gefärbte Bergkrystalle), Feuerstein, Achat SiO_2, ferner in Verbindung mit Thonerde im Thon, Lehm, in der Porzellanerde, im Feldspath, Granit und in vielen anderen Mineralien.

Das freie Silicium wird erhalten durch Erhitzen von Siliciumfluorid $SiFl_4$ mit met. Natrium. Es existirt in zwei allotropen Modificationen, als amorphes und krystallisirtes Silicium. Die amorphe Modification verbrennt beim Erhitzen an der Luft zu Siliciumdioxyd, die krystallisirte wird bei der gleichen Operation nicht verändert. Von den Verbindungen des Siliciums sollen als für uns wichtig nur einige sauerstoffhaltige erwähnt werden.

Siliciumdioxyd, SiO_2, Kieselsäure-Anhydrid. Kommt in der Natur vor als Bergkrystall, Quarz, Quarzsand, Kiesel, und kann künstlich durch Verbrennen von amorphem Silicium oder durch Glühen der Kieselsäuren erhalten werden.

Das künstlich dargestellte Siliciumdioxyd ist ein weisses Pulver, welches in Wasser und in Säuren unlöslich ist. Nur Fluorwasserstoffsäure (Flusssäure HFl) löst es auf. Hierauf beruht die Anwendung der Flusssäure zum Aetzen von Glas. Von ätzenden Alkalien wird es beim Kochen unter Bildung kieselsaurer Salze gelöst; die krystallisirten Modificationen werden bei gleicher Behandlung nicht angegriffen. — Dagegen werden alle kieselartigen Verbindungen durch Schmelzen mit kohlensauren oder ätzenden Alkalien in lösliche Salze der Kieselsäuren verwandelt („aufgeschlossen").

Orthokieselsäure, SiO_4H_4, ist, wie die Orthokohlensäure, nicht bekannt, wohl aber kennt man einige Salze von ihr. Die Metakieselsäure SiO_3H_2 wird als gallertartige Masse durch Versetzen eines kieselsauren Salzes mit einer stärkeren Säure (HCl, H_2SO_4) erhalten. Frisch gefällt ist sie in Wasser löslich, verwandelt sich aber nach einiger Zeit oder beim Erhitzen der wässrigen Lösung unter Wasserabspaltung in eine weniger lösliche Modification. Die Metakieselsäure ist eine zweibasische Säure; sie bildet aber vorzugsweise neutrale Salze. Dieselben werden schlechthin als Silikate bezeichnet.

Von wichtigen Salzen der Metakieselsäure seien erwähnt das Kalium-, Natrium- und Bleisilikat. Erstere beiden werden erhalten

durch Schmelzen von Kieselsäure-Anhydrid mit kohlensaurem Kalium, bezw. Natrium; ihre Lösungen sind unter dem Namen Kaliwasserglas SiO_3K_2 und Natronwasserglas SiO_3Na_2 auch in der Medicin bekannt. Das Bleisilikat SiO_3Pb wird durch Schmelzen von Bleioxyd mit Kieselsäure-Anhydrid erhalten und ist ein wesentlicher Bestandtheil des zu optischen Zwecken vielfach benutzten Flintglases.

Zu Verbänden wird in der Regel Natronwasserglas, *Liquor Natrii silicici* benützt. Das Erhärten desselben beruht auf der allmähligen Abscheidung von Kieselsäure durch die Kohlensäure der Luft. Man beachte, dass das Wasserglas nicht freies Alkali enthalten darf.

Durch Glühen der Metakieselsäure wird das Kieselsäure-Anhydrid SiO_2 erhalten. $SiO_3H_2 = H_2O + SiO_2$.

Die in der Natur vorkommenden Silikate leiten sich nur in geringer Anzahl von der Ortho- und Metakieselsäure her; die meisten deriviren von den complicirter zusammengesetzten Polykieselsäuren, welche durch Austritt von einem oder mehreren Molekülen Wasser aus mehreren Molekülen Kieselsäure entstanden gedacht werden können. Im Vorübergehen seien einige derselben angeführt: $Si_2O_5H_2$ (aus $SiO_3H_2 + SiO_2$ entstanden), $Si_2O_7H_6$ (aus $2SiO_4H_4 - H_2O$ entstanden) $Si_3O_8H_4$ u. s. w.

Die natürlich vorkommenden Silikate, Bergkrystall, Quarz, Feuerstein u. s. w., finden in der Technik ausgedehnte Anwendung zur Darstellung von Glas, Porzellan, Steingut, Schmuckgegenständen. Natron und Kaliwasserglas dienen als Füllmaterial in der Seifensiederei und werden in der Therapie zur Darstellung von sogen. Wasserglasverbänden benutzt. Bekannt ist ferner ihre Anwendung zum Kitten von Porzellan- und Glasgegenständen.

II. Die Metalle.

Wie schon beim Eingange des Capitels über die Metalloïde erwähnt wurde, lässt sich weder theoretisch noch practisch eine scharfe Grenze zwischen den Metallen und Nichtmetallen ziehen. Daher kommt es denn, dass von einigen Chemikern gewisse Ele-

mente, welche in der Mitte zwischen jenen beiden Klassen stehen, also gleichsam die Verbindungsglieder zwischen ihnen bilden, zu den Metallen gerechnet werden, während sie von anderen unter die Nichtmetalle gezählt werden. Dies gilt besonders vom Antimon, Wismuth, Bor, Zinn. — Trotzdem aber hat sich bis jetzt die Classificirung der Elemente in Metalle und Nichtmetalle, weil man sie als practisch erprobt hat, in ziemlich allen Lehrbüchern erhalten.

Physikalisch sind die Metalle characterisirt durch eine gewisse Härte, durch ihren Glanz und durch ihre Undurchsichtigkeit. Sie sind ferner gute Leiter der Wärme und der Elektricität. Chemisch kennzeichnen sie sich dadurch, dass sie Sauerstoffverbindungen (Oxyde) von vorzugsweise basischem Character bilden. Ihr specifisches Gewicht ist ein sehr wechselndes und bewegt sich in sehr grossen Zwischenräumen. So ist z. B. das leichteste Metall das Lithium (spec. Gew. 0,59), das schwerste das Osmium (spec. Gew. 21,4).

Diejenigen Metalle, deren specifisches Gewicht weniger als 5 beträgt, werden leichte genannt. Es gehören hierzu Kalium, Natrium, Lithium, Magnesium, Calcium, Strontium, Baryum, Aluminium.

Chemisch characterisiren die Leichtmetalle sich dadurch, dass sie sich ausserordentlich leicht, schon beim Stehen an der Luft, mit Sauerstoff verbinden — sie müssen daher unter Petroleum aufbewahrt werden — und dass sie das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur mit besonderer Energie zersetzen. Ihre Oxyde und Oxydhydrate sind im Allgemeinen in Wasser leicht löslich und haben sehr stark basische Eigenschaften. Mit Schwefel vereinigen sie sich zu in Wasser löslichen Sulfiden.

Das spec. Gewicht der Schwermetalle ist höher als 5. Sie verbinden sich nicht so leicht mit dem Sauerstoff und zersetzen das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nicht. Ihre Sauerstoffverbindungen (Oxyde) sind in Wasser schwer löslich oder unlöslich und besitzen weniger stark basischen Character. Mit Schwefel vereinigen sie sich zu in Wasser unlöslichen Sulfiden.

Nach ihrem Verhalten gegen Sauerstoff theilt man die Metalle ein in edle und unedle. Edle Metalle sind solche, welche sich nicht direct mit Sauerstoff verbinden, deren auf Umwegen dargestellte Oxyde bei günstiger Gelegenheit ihren Sauerstoff wieder abzugeben suchen. Es werden dazu gerechnet: Quecksilber, Silber, Gold, Platin. Auf dem Verhalten ihrer Oxyde beim

Erhitzen beruht die Darstellung des Sauerstoffs beispielsweise aus Quecksilberoxyd und Silberoxyd.

Die unedlen Metalle, wie Eisen, Kupfer, Blei u. s. w., vereinigen sich leicht direct mit dem Sauerstoff; ihre Oxyde sind auch in höheren Temperaturen beständig.

Allgemeine, wichtige Eigenschaften der Metalle sind ihre Geschmeidigkeit und Zähigkeit. Die meisten, wie Gold, Silber, Kupfer, Zinn, lassen sich zu dünnen Blättchen ausschlagen und zu dünnem Draht ausziehen; nur einige, wie Wismuth, sind spröde und können deshalb gepulvert werden.

Alle Metalle können durch Hitze geschmolzen werden; viele, wie Blei, Zinn, Wismuth, schon bei relativ niederen Temperaturen, einige nur bei den höchsten bis jetzt erreichbaren, z. B. Platin nur im Knallgasgebläse.

Hervorzuheben ist ferner die Eigenschaft der Metalle, sich in flüssigem Zustande miteinander zu Legirungen vereinigen zu lassen. Die Natur der Legirungen ist noch nicht völlig aufgeklärt. So viel aber steht fest, dass sie nicht in allen Fällen blosse mechanische Mischungen, sondern sehr oft chemische Verbindungen repräsentiren. Letzteres ist beispielsweise für die Legirungen des Silbers mit dem Blei nachgewiesen. Legirungen des Quecksilbers mit anderen Metallen heissen Amalgame. So ist z. B. das bekannte Zinnamalgam eine Legirung von Zinn mit Quecksilber. — Aus den Amalgamen kann das Quecksilber durch blosses Erhitzen abgeschieden werden. Darauf gründen sich die Verfahren zur Gewinnung einiger Metalle (Silber, Gold) durch Ausziehen mit Quecksilber, ferner die sogen. Feuervergoldung.

Die Gruppe der Alkalimetalle.

Zu den Alkalimetallen werden gerechnet die Elemente Kalium, Natrium und Lithium. Dieselben zeigen sowohl im elementaren Zustande als auch in ihren Verbindungen manche Uebereinstimmung.

Die freien Metalle werden schon durch den Sauerstoff der Luft leicht oxydirt, sie zersetzen Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Energie und müssen daher unter Petroleum aufbewahrt werden.

Ihre Oxyde und Hydroxyde sind in Wasser leicht löslich, die

wässrigen Lösungen derselben besitzen stark basische (laugenhafte) Eigenschaften.

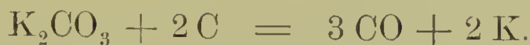
Die Carbonate, Sulfate und Phosphate characterisiren sich durch ihre relativ leichte Löslichkeit in Wasser.

Kalium.

K = 39.

Das Kalium kommt in der Natur in freiem Zustande nicht vor, in Form von Verbindungen dagegen ist es weit verbreitet. So findet es sich an Kieselsäure gebunden im Feldspath und im Glimmer. Durch Verwitterung dieser Gesteine gelangen die Kaliumverbindungen in die Ackerkrume und werden aus dieser von den Pflanzen aufgenommen, in deren Asche sie leicht nachgewiesen werden können. Gewisse Pflanzen, z. B. Buchen, Zuckerrüben, Cichorie, Tabak, sind sehr reich an Kaliumverbindungen. Von den natürlich vorkommenden Kaliumverbindungen sind besonders wichtig die folgenden, namentlich in Stassfurt sich findenden: Sylvin KCl, Carnallit $KCl . MgCl_2 + 6H_2O$; ausserdem ist das Kalium noch in Form von Chlorkalium KCl im Meerwasser enthalten.

Das metallische Kalium wurde im Jahre 1807 von *Davy* durch Zersetzung von Aetzkali mittels des elektrischen Stromes erhalten. Gegenwärtig wird es fabrikmässig in der Weise gewonnen, dass man Weinstein *(Tartarus depuratus)* verkohlt und den kohligen Rückstand, der im Wesentlichen ein inniges Gemenge von Kaliumcarbonat und fein vertheilter Kohle ist, aus schmiedeeisernen Gefässen (gebrauchten Quecksilberflaschen) bei Weissgluth destillirt. Die dabei stattfindende Umsetzung lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



$$K_2CO_3 + 2C = 3CO + 2K.$$

Das gebildete Kalium entweicht dampfförmig und wird unter Steinöl (*Petroleum*) verdichtet. Um es zu reinigen, wird es mit Steinöl befeuchtet, nochmals rectificirt. Die Darstellung ist nicht ganz ungefährlich, da sich oftmals leicht explodirende Körper bilden.

Das Kalium ist ein silberweisses Metall, bei gewöhnlicher Temperatur ist es wachsweich und lässt sich leicht schneiden. bei

0° ist es spröde, bei 62,5° schmilzt es. Es kann in einer sauerstofffreien Atmosphäre destillirt werden und bildet dann grünliche Dämpfe. An der Luft oxydirt es sich ausserordentlich schnell, so dass dieses Metall im Allgemeinen stets mit einer Schicht von Oxyd, bezw. Carbonat (entstanden aus dem Oxyd durch Aufnahme von CO_2 aus der Luft) bedeckt ist; nur ganz frische Schnittflächen haben Metallglanz. Wird Kalium auf Wasser geworfen, so zersetzt es dasselbe mit grosser Energie, der frei gewordene Wasserstoff entzündet sich und brennt, da stets etwas Kalium verdampft, mit violetter Flamme.

Bei dem Experimentiren mit Kalium ist die allergrösste Vorsicht anzuempfehlen, da dieses Metall noch mehr wie das Natrium zu Explosionen neigt; durch umhergespritzte Kaliumstückchen hervorgebrachte Wunden heilen ausserordentlich schwierig; sogar das Einathmen von Kaliumdämpfen, die sich bei solchen Operationen stets entwickeln, ist schädlich und kann unangenehme Affectionen der Athmungsorgane im Gefolge haben. — Aufbewahrung unter Petroleum.

Die Salze des Kaliums lassen sich sämmtlich vom Kaliumoxyd K_2O ableiten; in ihnen tritt das Kalium durchweg als einwerthiges Element auf.

Kaliumoxyd, K_2O, wird erhalten durch Erhitzen von metallischem Kalium in trockner Luft und bildet eine graue krystallinische Masse, die sich in Wasser zu Kaliumhydroxyd auflöst.

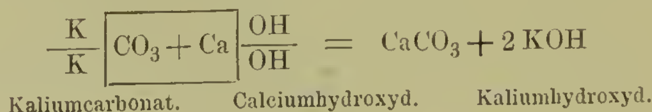


$$K_2O + H_2O = 2KOH.$$

Für den Mediciner hat dieser Körper nur theoretisches Interesse.

Kaliumhydroxyd, KOH, *Kalium hydricum* oder *causticum*, Aetzkali.

Zur Darstellung kocht man eine Lösung von Kaliumcarbonat (Potasche) mit Kalkmilch, d. i. Calciumhydroxyd. Es bildet sich dabei lösliches Kaliumhydroxyd und unlösliches Calciumcarbonat.



$$\frac{K}{K}\boxed{CO_3 + Ca}\frac{OH}{OH} = CaCO_3 + 2KOH$$

Kaliumcarbonat. Calciumhydroxyd. Kaliumhydroxyd.

Die Lösung des Kaliumhydroxydes wird eingedampft, der Rückstand zum Schmelzen erhitzt und dann in Stangen (*Kali causticum in baculis*), oder in unregelmässig geformten Stücken in den Handel gebracht.

Um ein wesentlich reineres Präparat (*Kali causticum alkohole depuratum*) zu gewinnen, löst man das rohe Aetzkali in starkem Alkohol auf, wobei die Verunreinigungen der Hauptsache nach unlöslich zurückbleiben, destillirt von der geklärten Alkoholischen Lösung den Alkohol ab, erhitzt bis zum Schmelzen und giesst in Stangen.

Prüfung. Werden 2 ccm der mit verdünnter Schwefelsäure hergestellten Lösung (1 = 20) mit 2 ccm conc. Schwefelsänre gemischt und mit 1 ccm Ferrosulfatlösung überschichtet, so darf sich keine braune Zone bilden (Salpetersäure). — Ein zu hoher Gehalt an Chlorkalium wird in der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung durch Silbernitrat, ein zu hoher Gehalt an schwefelsaurem Kalium in der auf gleiche Weise angesäuerten Lösung durch Barytnitrat nachgewiesen. Geringe Mengen dieser Verunreinigungen sind gestattet. Ueber die Gehaltsbestimmung s. Maassanalyse.

Das Aetzkali ist ein sehr empfindlicher Körper; er zieht aus der Luft begierig Feuchtigkeit und Kohlensäure an und verwandelt sich durch letztere allmählig in kohlensaures Kalium. Man muss das Aetzkali daher in sehr gut verschlossenen Gefässen aufbewahren. Zweckmässig ist es, die Stopfen der Gefässe mit Paraffin zu überziehen.

Der *Liquor Kali caustici* des Arzneibuchs, gewöhnlich Aetzkalilauge oder Kalilauge genannt, ist eine 15procentige Lösung von Aetzkali in destillirtem Wasser, die zweckmässig durch Auflösen des geschmolzenen Präparates dargestellt wird. Das spec. Gewicht der Lösung soll 1,126—1,130 betragen. Die Prüfung erfolgt genau so, wie es oben für das feste Kalihydrat angegeben wurde. Auch dieses Präparat ist sorgfältig aufzubewahren, um so mehr als durch Hineinfallen von Staub leicht eine Verunreinigung mit Ammoniak verursacht wird. Man entfernt diese event. durch Aufkochen der Kalilauge.

Das Aetzkali findet in der Technik ausgedehnte Verwendung; insbesondere dient es zur Darstellung der weichen oder Kaliseifen.

In chemischer Beziehung ist es eine starke Base. Es bläut rothes Lackmuspapier und bildet mit allen Säuren wohlcharacterisirte Salze. Die wässrige Lösung hat stark ätzende Eigenschaften, zerstört die Haut, Cellulose etc. und kann daher nicht durch Papier, wohl aber durch Asbest oder Glaswolle filtrirt werden. Uebrigens greift eine concentrirte Kalilauge bei längerer Einwirkung selbst Glas an.

Anwendung. Festes Aetzkali findet höchst selten als Aetzmittel Anwendung, und zwar, wenn man möglichst tief ätzen will. Der *Liquor Kali caustici* wird bisweilen zu erweichenden Bädern (100—200 g auf ein Vollbad) verordnet. Vergiftungen kommen bisweilen durch Verschlucken von Kalilauge vor. Gegenmittel: Essig, Weinsäure, Citronensäure, Oel bezw. Oelemulsionen.

Kaliumchlorid, KCl, Chlorkalium, *Kalium chloratum*, kommt in der Natur als Sylvin und, mit Magnesiumchlorid verbunden, im Karnallit ($KCl . MgCl_2 + 6 H_2O$) vor. In reinem Zustande wird es dargestellt durch Neutralisiren von reinem kohlensaurem Kalium mit reiner Salzsäure. Es ist in trocknem Zustande ein weisses, hygroscopisches, in Wasser leicht lösliches Pulver, das in der Medicin aber nur selten Verwendung findet.

Bromkalium und Jodkalium sind bereits bei Brom S. 67 und Jod S. 70 besprochen worden.

Kaliumsulfat, K_2SO_4, *Kalium sulfuricum*, schwefelsaures Kalium, kommt in einigen Mineralwässern, z. B. denen von Carlsbad, vor und wird in reinem Zustande erhalten durch Neutralisiren von kohlensaurem Kalium mit verdünnter Schwefelsäure. Es bildet harte, weisse Krystalle, die in 10 Th. kaltem und 4 Th. siedendem Wasser löslich sind und kein Krystallwasser enthalten. Das käufliche Salz wird als Nebenproduct bei vielen chemischen Processen gewonnen und enthält stets geringe Mengen von Calcium- und Natriumverbindungen, die letzteren sind leicht durch die gelbe Flammenreaction zu erkennen.

Prüfung. Die 5procentige wässrige Lösung reagire neutral (Unterschied von dem sauren Kaliumsulfat). — Sie werde weder durch Schwefelwasserstoff (Dunkelfärbung = Blei oder Kupfer), noch durch Ammonoxalat (weisser N. = Kalk) noch durch Silbernitrat (Chlorkalium) verändert. — 20 ccm der 5procentigen Lösung dürfen durch Zusatz von 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht verändert werden (sofortige Blaufärbung = Eisen).

Wirkung und Anwendung. Wirkt in kleinen Gaben (1—2 g) gelind eröffnend, in grossen stark abführend. 10—20 g können tödtlich wirken. Ist im „Carlsbader Salz" enthalten.

Ausser diesem neutralen Kaliumsulfat existirt noch ein saures Kaliumsulfat $KHSO_4$, Kaliumbisulfat, *Kalium bisulfuricum*. Man erhält es durch Einwirkung überschüssiger Schwefelsäure auf die meisten Kaliumverbindungen, z. B. Kaliumcarbonat, Kaliumchlorid u. a. Es reagirt stark sauer und giebt beim Glühen SO_3 ab.

Kaliumnitrat, KNO_3, *Kalium nitricum*, Salpeter, kommt fast überall, aber nur in geringen Mengen, im Ackerboden vor. Er bildet sich stets, wenn stickstoffhaltige organische Verbindungen bei Gegenwart von Kaliumcarbonat verwesen. Die Darstellung des Kalisalpeters geschah früher fast ausschliesslich in den sog. Salpeterplantagen, welche vorzugsweise in den warmen Gegenden.

wo der Fäulnissprocess viel schneller als in kalten Zonen verläuft, angelegt wurden:

Stickstoffhaltige thierische Abfälle, wie Blut, Fleisch, Horn, Haare u. a.. werden mit Mergel, Bauschutt, Holzasche und anderen kalihaltigen Stoffen gemischt zu grossen Haufen aufgeschüttet und von Zeit zu Zeit mit Urin oder Mistjauche angefeuchtet. In Folge der Verwesung der stickstoffhaltigen thierischen Abfälle bei Gegenwart von Kaliverbindungen bildet sich auf diese Weise allmählig Salpeter. Nach 2—3 Jahren wird die obere Schicht dieser Haufen entfernt und mit Wasser ausgelaugt. Die Lauge, welche neben Kaliumnitrat noch die Nitrate des Calciums und der Magnesia enthält, wird mit Kaliumcarbonat versetzt, bis diese Verunreinigungen in Form von Carbonaten ausgefällt sind. Aus der Salpeterlösung erhält man durch Eindampfen den „Rohsalpeter", welcher meist eine bräunliche Farbe besitzt und mit Chlorkalium, Natriumsulfat und Natriumnitrat verunreinigt ist. Zum medicinischen Gebrauche darf nur ein ganz reiner Salpeter verwendet werden. Man erhält ihn aus dem Rohproduct durch mehrfache gestörte Krystallisation aus heissem Wasser (Raffiniren).

Der reine Salpeter gelangt in den Handel entweder in Form grosser. säulenartiger Krystalle oder als schneeweisses, zartes Krystallmehl. Letzteres backt, falls es nicht ganz rein, sondern mit Natronsalpeter verunreinigt ist. zu grossen Klumpen zusammen.

Er löst sich in etwa 4 Th. kaltem Wasser und in weniger als 0,5 Th. siedendem Wasser, in Alkohol ist er unlöslich. Die wässrige Lösung giebt, mit einem Ueberschuss von Weinsäure versetzt, einen weissen, krystallinischen Niederschlag von saurem weinsaurem Kalium und nimmt beim Vermischen mit conc. Schwefelsäure und Ferrosulfatlösung eine braunschwarze Färbung (durch die vorhandene Salpetersäure bewirkt) an. Kalisalpeter löst Fibrin und verhindert das Gerinnen des Blutes.

Prüfung. Die 5procentige wässrige Lösung sei neutral und werde weder durch Schwefelwasserstoff (Metalle, z. B. Kupfer), noch durch Baryumnitrat (weisse Trübung oder N. von Sulfaten herrührend), noch durch Silbernitrat (weisser N. Chloride) verändert. 20 ccm der 5procentigen Lösung dürfen durch 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht verändert werden (Blaufärbung = Eisen). — Giebt man in ein mit Schwefelsäure ausgespültes Probirrohr 1 ccm conc. Schwefelsäure und streut 0,1 g Kaliumnitrat darauf, so darf die Säure hierdurch nicht gefärbt werden. (Grünfärbung zeigt chlorsaures Kali an.)

Der Salpeter findet in der Technik eine ausgedehnte Anwendung. Die Hauptmenge wird zur Darstellung des (nicht rauchfreien) Schiesspulvers, welches aus Salpeter, Kohle und Schwefel besteht, verbraucht. Die Versuche, den billigeren Natronsalpeter zur Schiesspulverfabrikation zu benutzen, scheiterten daran, dass dieser letztere Körper sehr leicht Feuchtigkeit anzieht.

Gegenwärtig werden übrigens grosse Mengen Kalisalpeter gewonnen durch Umsetzung des billigeren Natronsalpeters mit Potasche oder mit Kaliumchlorid.



$$NaNO_3 + KCl = KNO_3 + NaCl.$$

Wirkung und **Anwendung.** Kalisalpeter wirkt innerlich diuretisch, temperaturerniedrigend und pulsverlangsamend durch lähmenden Einfluss auf die Centralorgane des Herzens. Daher innerlich bei entzündlichen fieberhaften Krankheiten; äusserlich zu Mund und Gurgelwässern. Grosse Gaben (15–30 g) wirken toxisch.

Kaliumnitrit, KNO_2, *Kalium nitrosum,* salpetrigsaures Kalium erhält man durch Schmelzen des salpetersauren Kaliums, am besten unter Zusatz eines leicht oxydirbaren Metalls, z. B. Blei oder Zink. Die Schmelze wird mit Alkohol ausgezogen, welcher nur das Kaliumnitrit löst. Mit Säuren giebt dieser Körper, wie alle Nitrite, freies Salpetrigsäure-Anhydrid N_2O_3. Das Kaliumnitrit ist übrigens stets in den bisweilen noch als Handverkaufsartikel vorräthigen Salpeterkügelchen, *Kalium nitricum rotulatum,* enthalten. Zeigt, innerlich gegeben, die Wirkung der salpetrigen Säure.

Kaliummetarsenit, $KAsO_2$, *Kalium arsenicosum,* arsenigsaures Kalium, kann erhalten werden durch Sättigen von Arsenigsäure-Anhydrid mit einer Kaliumcarbonatlösung. Es bildet den wirksamen Bestandtheil des *Liq. Kalii arsenicosi.*

Kaliumsilicat, K_2SiO_3, *Kalium silicicum,* wird durch Schmelzen von Kieselsäure-Anhydrid (Quarz, Feuerstein etc.) mit Kaliumcarbonat erhalten. Die wässrige Lösung heisst Kali-Wasserglas. Ihre Anwendung zum Kitten und zu Verbänden etc. beruht darauf, dass durch die Kohlensäure der Luft unter Bildung von Kaliumcarbonat allmählig wieder freie Kieselsäure abgeschieden wird, welche nach und nach in eine in Wasser unlösliche Modification übergeht.

Kaliumcarbonat, K_2CO_3, kohlensaures Kalium, Potasche, bildet den Hauptbestandtheil der Asche aller Landpflanzen und wurde früher ausschliesslich durch Auslaugen derselben mit Wasser gewonnen. Besonders reich an Kaliumcarbonat ist die Asche des Buchenholzes, der Zuckerrüben, des Tabaks und der Weintrester. Je nach dem Reinheitsgrade werden verschiedene Sorten von Potasche unterschieden.

Kalium carbonicum crudum, rohe Potasche. Die Gewinnung derselben aus Holzasche ist natürlich nur in solchen Gegenden lohnend, in denen das Holz einen relativ niedrigen Werth hat, also z. B. in Mähren, Ungarn, Illyrien, Russland, Nordamerika u. s. w.

Die geschätzteste Potasche war bis vor wenig Jahren die aus Illyrien stammende. Sie wird dort in der Weise gewonnen, dass man Holzasche, namentlich Buchenasche, mit Wasser bis zur Erschöpfung auslaugt und die roh filtrirte Lauge durch Eindampfen concentrirt. Die weniger leicht löslichen Salze, wie Kaliumsulfat, Kaliumphosphat, lässt man auskrystallisiren und dampft die an Kaliumcarbonat verhältnissmässig reichen Mutterlaugen bis zur Trockne ein. Der Rückstand wird zur Zerstörung der beigemengten organischen Substanzen in Flammöfen erhitzt, bis er eine annähernd ungefärbte weisse Masse darstellt. — Die so gewonnene rohe Potasche, *cineres clavellati*, wird noch warm in Fässer abgefüllt und als illyrische Potasche in den Handel gebracht. Sie bildet weisse, oder grünlich weisse (von einem Gehalt an Mangan herrührend) zusammengesinterte Massen, welche stellenweise durch beigemengte Kohle etwas grau gefärbt sind. Sie enthält durchschnittlich etwa 80 % Kaliumcarbonat, ausserdem noch Natriumcarbonat, Kaliumchlorid, Kaliumsulfat und geringe Mengen Kieselsäure.

Deutsche, polnische und russische Potaschen stehen im Werth der illyrischen meist nach.

Gegenwärtig ist jedoch die Production von Potasche nicht ausschliesslich mehr auf die Gewinnung aus den Holzaschen angewiesen. Man hat vielmehr gelernt, das Kaliumcarbonat, und zwar in erheblich reinerem Zustande, als Nebenproduct einiger Industrien und endlich auch aus den in reichlicher Menge vorkommenden mineralischen Kaliumsalzen zu gewinnen.

Potasche aus Schlempekohle. Bei der Gewinnung des Zuckers aus Zuckerrüben scheidet sich der concentrirte Zuckersaft in zwei Theile, einen krystallisirenden, die Moscowade, welcher aus Rohrzucker besteht, und einen nicht krystallisirenden, die Melasse, welche neben Zucker namentlich die anorganischen Salze (Kaliumsalze) der Rüben enthält. Durch Gährung der Melasse gewinnt man aus dem in ihr enthaltenen Zucker Alkohol (Melassespiritus). Der nach dem Gährungs- und Destillationsprocess hinterbleibende Rückstand, die Schlempe, ist reich an Kaliumverbindungen und wird gewöhnlich auf Potasche verarbeitet. Zu diesem Zwecke bringt man sie zur Trockne. Durch Glühen des Rückstandes erhält man die sog. Schlempekohle, der man durch Auslaugen mit Wasser die Potasche entzieht. Die so gewonnene Potasche enthält bis zu 95 % Kaliumcarbonat.

Potasche aus Schafwollschweiss. Die Schafwolle giebt an Wasser neben einem eigenthümlichen Fette (Wollfett, in reinem Zustande Lanolin genannt) erhebliche Mengen von Kaliumverbindungen ab. Da die Wolle vor ihrer Verarbeitung von dem Fett unter allen Umständen durch einen Waschprocess befreit werden muss, so bildet sie eine Quelle zur Gewinnung nicht unbedeutender Mengen von Potasche. Die Waschwässer der Wollwäschereien werden zur Trockne verdampft. Der Rückstand liefert beim Glühen Leuchtgase und Potasche.

Mineralische Potasche. Durch die Bemühungen von *Vorster* und

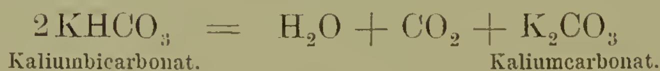
Grüneberg ist es gelungen, nach einem dem Leblanc'schen Sodaprocess ähnlichen Verfahren das in Stassfurt in reichen Lagern vorkommende Kaliumchlorid in Potasche umzuwandeln (s. Soda). Das auf diese Weise gewonnene Product ist verhältnissmässig rein und enthält bis zu 95 % Kaliumcarbonat.

Die rohe Potasche des Arzneibuches bildet ein weisses, trocknes, körniges Pulver oder weisse Salzmassen, welche in gleichviel Wasser fast vollkommen löslich sind. Die Lösung reagirt stark alkalisch. Die 5procentige Lösung giebt auf Zusatz eines Ueberschusses von Weinsäure unter Aufbrausen einen weissen, krystallinischen Niederschlag von saurem weinsaurem Kalium. An Kaliumcarbonat soll die rohe Potasche mindestens 90 % enthalten. Ueber die maassanalytische Bestimmung s. Maassanalyse.

Den Anforderungen des Arzneibuches wird eine aus Holzasche gewonnene Potasche im Durchschnitt überhaupt nicht genügen. Die aus Schafwollschweiss und Schlempekohle dargestellte dürfte in den meisten Fällen, die mineralische Potasche dagegen stets probehaltig sein.

Kalium carbonicum purum, Kaliumcarbonat, reine Potasche. Aus der rohen Potasche lässt sich durch Umkrystallisiren reines Kaliumcarbonat nicht gewinnen; die verunreinigenden Salze (Kaliumchlorid, Kaliumsulfat und Natriumcarbonat) begleiten das Kaliumcarbonat hartnäckig und lassen sich wohl etwas vermindern, aber nie ganz entfernen. — Sehr leicht dagegen gelingt die Darstellung eines reinen Kaliumcarbonates durch Glühen von reinem Kaliumbicarbonat.

Darstellung. In einer Porzellanschale oder in einem blanken eisernen Kessel wird reines Kaliumbicarbonat in dünner Schicht ausgebreitet und unter Umrühren erhitzt, bis keine Wasserdämpfe mehr entweichen.



$$2\,KHCO_3 = H_2O + CO_2 + K_2CO_3$$

Kaliumbicarbonat. Kaliumcarbonat.

Diese Methode ist darum sehr vortheilhaft, weil Kaliumbicarbonat leicht in reinem Zustande erhalten werden kann.

Das Kaliumcarbonat des Arzneibuches ist ein weisses Salz, welches sich in einem gleichen Theil Wasser zu einer klaren, alkalisch reagirenden Flüssigkeit auflöst. In Alkohol ist es unlöslich. In 100 Th. soll es mindestens 95 Th. reines Kaliumcarbonat enthalten. Die wässrige Lösung giebt beim Zusatz eines Ueberschusses von Weinsäure einen weissen, krystallinischen Niederschlag von saurem weinsaurem Kalium.

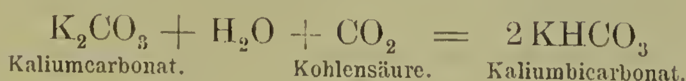
Prüfung. Man erkennt Natriumcarbonat durch die gelbe Flammenfärbung, welche das Salz der ungefärbten Flamme ertheilt. — Metalle durch Versetzen der 5procentigen Lösung mit Schwefelwasserstoffwasser (brauner N. = Kupfer, Blei; schwarzer N. = Eisen). — Natriumthiosulfat durch die beim Erhitzen eintretende Dunkelfärbung des nach dem Versetzen mit Silbernitrat entstandenen gelblich weissen Niederschlages. — In der essigsauren Lösung Zink durch Entstehung eines weissen N. auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser, Schwefelsäure durch weissen N. auf Zusatz von Baryumnitrat, Chloride durch Trübung der essigsauren Lösung nach Zusatz von Silbernitrat und Salpetersäure. Eisen durch Blaufärbung, Kupfer durch Rothfärbung der mit Salzsäure angesäuerten Lösung nach Zusatz von Ferrocyankalium. Mit wenig Ferrosulfat- und Eisenchloridlösung gemischt und gelinde erwärmt, hierauf mit Salzsäure übersättigt, darf Blaufärbung nicht entstehen (Cyankalium, welches unter diesen Bedingungen Berliner Blau bildet). — 2 ccm einer mit verdünnter Schwefelsäure hergestellten Lösung des Salzes dürfen, nach Vermischen mit 2 ccm conc. Schwefelsäure und Ueberschichtung mit 1 ccm Ferrosulfatlösung eine gefärbte Zone nicht geben (Kaliumnitrat).

Wirkung und **Anwendung.** In concentrirter Lösung wirkt Kaliumcarbonat äusserlich ätzend, die Epidermis erweichend; innerlich neutralisirt es die Säure des Magensaftes, wirkt diuretisch, auch soll es die Secrete der Schleimhaut der Athmungsorgane verflüssigen. Reines Kaliumcarbonat wird innerlich gegeben als Antacidum, bei Gicht, Bronchialcatarrhen, meist aber in Form von Saturationen. An Stelle von Kalium carbonicum kann die dreifache Menge *Liquor Kalii carbonici* verordnet werden. *Kalium carbonicum crudum* wird nur äusserlich zu Waschungen (5—10 g : 1000 Wasser) und zu Bädern (100—200 g auf ein Vollbad) benutzt.

Die Potasche findet in der Technik ausgedehnte Verwendung, z. B. zur Darstellung von Kaliumhydrat, bezw. Kalilauge, ferner als Ausgangsproduct für die verschiedensten Kaliumverbindungen, z. B. gelbes Blutlaugensalz. Grosse Mengen dienen in der Glasfabrikation zur Herstellung des schwer schmelzbaren (Kali-)Glases.

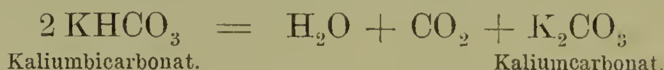
Liquor Kalii carbonici. Eine filtrirte Lösung von 11 Th. reinem Kaliumcarbonat in 20 Th. Wasser wird erforderlichen Falles durch Verdünnen mit Wasser auf ein spec. Gewicht von 1,330—1,334 gebracht. 3 Th. der Lösung enthalten 1 Th. Kaliumcarbonat. Eine farblose, klare Flüssigkeit, die auf Reinheit, wie unter Kalium carbonicum pur. angegeben, zu prüfen ist.

Kaliumbicarbonat, $KHCO_3$, *Kalium bicarbonicum*, saures kohlensaures Kalium, wird durch Einleiten von reiner Kohlensäure in eine mässig concentrirte Lösung von Kaliumcarbonat erhalten.



$$\underset{\text{Kaliumcarbonat.}}{K_2CO_3} + H_2O + \underset{\text{Kohlensäure.}}{CO_2} = \underset{\text{Kaliumbicarbonat.}}{2\,KHCO_3}$$

Das gebildete Kaliumbicarbonat fällt, da es in Wasser weniger löslich ist wie das Kaliumcarbonat, als krystallinisches Pulver aus, welches durch Umkrystallisiren gereinigt wird. Das Kaliumbicarbonat bildet farblose, luftbeständige, nicht hygroscopische Krystalle, welche sich in etwa 4 Th. Wasser langsam auflösen. Die Lösung reagirt schwach alkalisch. In Alkohol ist das Salz unlöslich. Wird es mit Säuren zusammengebracht, so erfolgt Kohlensäureentwickelung unter stürmischem Aufbrausen. — Ein Ueberschuss von Weinsäure erzeugt in der wässrigen Lösung einen weissen, krystallinischen Niederschlag von saurem weinsaurem Kalium. Die wässrige Lösung giebt beim Erhitzen bis zum Sieden Kohlensäure ab, indem das Kaliumbicarbonat in Kaliumsesquicarbonat übergeht. Es sind daher Lösungen von Kaliumbicarbonat stets bei mittlerer Temperatur anzufertigen. Beim Glühen verwandelt es sich unter Abgabe von Wasser und Kohlensäure in Kaliumcarbonat.



$$\underset{\text{Kaliumbicarbonat.}}{2\,KHCO_3} = H_2O + CO_2 + \underset{\text{Kaliumcarbonat.}}{K_2CO_3}$$

Prüfung. Die 5procentige wässrige Lösung darf, mit Essigsäure übersättigt, weder durch Baryumnitratlösung (weisser N. = Schwefelsäure) noch durch Schwefelwasserstoffwasser (weisser N. = Zink, dunkler N. = Kupfer, Blei) verändert und nach Uebersättigen mit Salpetersäure durch Silbernitratlösung nicht mehr als opalisirend getrübt werden (Chloride, die in Spuren zugelassen sind). — 20 ccm der 5procentigen wässrigen Lösung dürfen nach dem Uebersättigen mit Salzsäure durch 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht verändert werden (Blaufärbung = Eisen, Rothfärbung = Kupfer).

Reactionen auf Kaliumverbindungen.

Alle Kaliumverbindungen färben, auf einem Platindraht in die nicht leuchtende Flamme gebracht, dieselbe violett. — Ferner geben alle Kaliumverbindungen, mit Weinsäure im Ueberschuss versetzt, einen in Wasser schwer löslichen weissen krystallinischen Niederschlag von saurem weinsaurem Kalium (*Kalium bitartaricum* oder *Tartarus depuratus*). Zum Gelingen dieser Reaction ist aber unbedingt ein Ueberschuss von Weinsäure erforderlich, da das neutrale weinsaure Kalium (*Kalium tartaricum*) in Wasser ausserordentlich leicht löslich ist. — Mit Platinchlorid geben sie einen gelben krystallisirten Niederschlag von Kaliumplatinchlorid, K_2PtCl_6, der in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer, in Alkohol oder Aether aber nicht löslich ist.

Der Organismus sucht sich der eingeführten Kalisalze auf

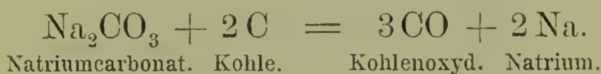
dem Wege der Ausscheidung zu entledigen, daher wirken alle Kalisalze diuretisch. Ausserdem aber kommt den resorbirten Kalisalzen eine lähmende Wirkung auf das Herz und das Nervensystem zu.

Natrium.

Na = 23.

Das Natrium kommt in der Natur weit verbreitet vor. Es bildet als Kochsalz NaCl einen wesentlichen Bestandtheil des Meerwassers und kommt in mächtigen Lagern, die wahrscheinlich durch Austrocknen von Meeren entstanden sind, als Steinsalz vor. Ausserdem ist es in vielen Silicaten und in dem auf Island vorkommenden Kryolith $AlFl_3 . 3 NaFl$ enthalten. Im Organismus ist es in allen thierischen Säften vorhanden.

Das metallische Natrium wurde auf gleiche Weise wie das Kalium von *Davy* zuerst erhalten und wird analog dem Kalium durch Glühen eines innigen Gemisches von kohlensaurem Natrium mit Kohle in eisernen Gefässen (Quecksilberflaschen) gewonnen.



$$Na_2CO_3 + 2C = 3CO + 2Na.$$

Natriumcarbonat. Kohle. Kohlenoxyd. Natrium.

Es ist in seinen physikalischen Eigenschaften dem Kalium durchaus ähnlich, schmilzt bei 95° und verwandelt sich bei Rothgluth in einer sauerstofffreien Atmosphäre in einen farblosen Dampf. Wasser wird durch Natrium gleichfalls schon in der Kälte zersetzt; der freiwerdende Wasserstoff entzündet sich aber nur dann, wenn man die Bewegung des Natriumstückchens (welche Abkühlung bedingt) hemmt. Die Flamme des Wasserstoffs erscheint durch flüchtige Natriumverbindungen gelb gefärbt.

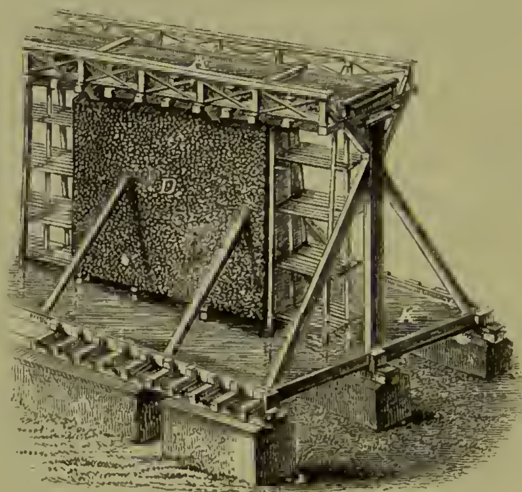
Das Natrium findet ausgedehnte Verwendung in der synthetischen Chemie; in der Technik wird es vorzugsweise zur Darstellung von metallischem Aluminium benutzt. Aufbewahrung: vorsichtig unter Steinöl.

Die Salze des Natriums lassen sich von dem Oxyd Na_2O ableiten; in ihnen allen fungirt das Natriumatom einwerthig.

Natriumhydroxyd, $NaOH$. *Natrium hydricum* oder *causticum*, Aetznatron, wird auf analoge Weise wie Aetzkali durch Kochen einer Lösung von Natriumcarbonat mit Aetzkalk erhalten. Es wird in bedeutenden Mengen bei der Sodafabrikation als Nebenproduct gewonnen. In seinen Eigenschaften steht es dem Aetzkali sehr nahe, und beide Präparate werden in der chemischen Analyse im Allgemeinen promiscue angewendet.

Das Arzneibuch hat als *Liquor Natri caustici* eine Lösung von Aetznatron in Wasser recipirt, welche bei einem spec. Gewicht von 1,168—1,172 circa 15 % Natriumhydroxyd enthält. Die Untersuchung auf Reinheit geschieht, wie unter Kali causticum angegeben.

Fig. 16.



Natriumchlorid, $NaCl$, *Natrium chloratum*, Chlornatrium, Kochsalz, ist in der Natur sehr verbreitet und zu 2—3 % im Meerwasser enthalten. Es findet sich ferner in mächtigen Lagern (bei Stassfurt, Wieliczka und Cordova) als Steinsalz und ist in Auflösung enthalten in den aus solchen Lagern austretenden Quellen oder Salzsoolen (z. B. Salzkammergut, Reichenhall, Halle).

Gewinnung. 1) In den sog. Salzgärten aus dem Meerwasser. Dieses Verfahren lässt sich mit Vortheil nur an den in warmen Gegenden gelegenen Meeresküsten ausführen. Man lässt zur Zeit der Fluth Meerwasser in breite flache Bassins (Salzgärten) abfliessen und überlässt es dort der freiwilligen Verdunstung. — 2) Steinsalz wird, namentlich wenn es sehr rein vorkommt, entweder hüttenmännisch abgebaut oder durch einen Auslaugungsprocess gewonnen. Man bohrt zu letzterem Zwecke in die Steinsalzlager grosse Löcher und füllt sie mit Wasser. Wenn das Wasser sich nach einiger Zeit mit Chlornatrium gesättigt hat, wird es ausgepumpt und durch Gradiren das Koch-

salz gewonnen. Durch Gradiren wird auch das Kochsalz aus den Salzsoolen dargestellt.

3) Die Salzsoolen enthalten meist nicht so viel Kochsalz, dass dessen Gewinnung durch directes Abdampfen (mittelst Feuerung) als lohnend erschiene. Man concentrirt daher die Soolen vor dem Abdampfen in den Gradirwerken.

Letztere bestehen aus hohen Gestellen (Fig. 16), in welchen Reisigbündel D aufgeschichtet sind. Mittels eines Pumpwerkes wird die Soole in den Kasten A oberhalb der Reisigwände hinaufgehoben und sickert langsam durch die Reiser nach unten hindurch.

Da der Wind zu den Gradirhäusern von allen Seiten freien Zutritt hat, und die Soole auf diese Weise der Luft eine sehr grosse Oberfläche darbietet, so erfolgt eine erhebliche Verdampfung, und die in den unteren Kasten K abfliessende Soole ist concentrirter als die oben zugeführte. Nöthigenfalls wird das Gradiren wiederholt; schliesslich werden die concentrirten Soolen durch Abdampfen auf freiem Feuer zur Krystallisation gebracht.

Das Kochsalz des Handels ist nie ganz rein, sondern enthält stets Natriumsulfat und Magnesiumchlorid. Ein mit letzterem verunreinigtes Kochsalz fühlt sich feucht an und klumpt leicht zusammen.

Das reine Kochsalz bildet würfelige Krystalle oder ein aus solchen bestehendes trocknes, krystallinisches Pulver. Es löst sich in 2,7 Th. Wasser mittlerer Temperatur auf; eigenthümlich ist es, dass heisses Wasser nicht erheblich mehr Kochsalz löst als kaltes. In Alkohol ist es unlöslich. Der Geschmack des Kochsalzes ist der bekannte salzige, der uns dasselbe als ein geradezu unentbehrliches Genussmittel erscheinen lässt. Eine kleine Menge Kochsalz in die nichtleuchtende Flamme eingeführt, ertheilt derselben eine characteristische gelbe Färbung. Die wässerige Lösung giebt mit Silbernitrat einen weissen, käsigen Niederschlag von Silberchlorid AgCl, der in Salpetersäure unlöslich, in Ammoniakflüssigkeit aber löslich ist.

Prüfung. Man erkennt in der wässrigen Lösung: freie Salzsäure durch saure, Natriumcarbonat durch alkalische Reaction. Metalle durch Schwefelwasserstoff (schwarzer N. = Blei, Kupfer; weisser N. = Zink), Strontium- und Baryumsalze durch Niederschlag auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, Calciumsalze an der Trübung durch Ammonoxalat, Magnesiumsalze an der Trübung durch Natriumphosphat. Jodnatrium an der Blaufärbung auf Zusatz von Eisenchlorid und Stärkelösung. Eisen durch Bildung von Berliner Blau auf Zusatz von Ferrocyankalium.

Das Kochsalz ist ein für das Leben ganz unschätzbarer Körper. Enorme Quantitäten werden als würzende Zugabe zu Speisen als Genussmittel verbraucht. Die gänzliche Entziehung des Kochsalzes

übt auf den thierischen Organismus einen schädigenden Einfluss aus. Thiere, welchen man lange Zeit Kochsalz vorenthalten hatte, stürzten sich, wenn es ihnen alsdann wieder gereicht wurde, mit förmlicher Gier auf dasselbe und vertilgten es in aussergewöhnlichen Mengen (Salzhunger der Thiere). Uebrigens wird fast die Gesammtmenge des dem Organismus zugeführten Kochsalzes durch den Urin wieder abgeschieden (cf. Wasser S. 54). — Concentrirte Kochsalzlösungen wirken reizend auf die Haut; daher die Anwendung der kochsalzhaltigen Bäder.

Natriumbromid, NaBr, *Natrium bromatum*, Bromnatrium, wird dem Bromkalium analog (s. dieses S. 66) entweder durch Auflösen von Brom in heisser Natronlauge und Glühen des trocknen Rückstandes mit Kohle, oder durch Umsetzung einer Eisenbromürbromidlösung (Fe_3Br_8) mit doppeltkohlensaurem Natrium erhalten. Bei mittlerer Temperatur krystallisirt es in schiefen rhombischen Säulen, mit 2 Mol. H_2O; aus heissen Lösungen erhält man es wasserfrei in würfeligen Krystallen.

Nach dem Arzneibuche soll es ein weisses, an trockner Luft beständiges, krystallinisches Pulver sein, das sich in 1,2 Th. Wasser oder 5 Th. Weingeist löst. Mittelst eines Platindrahtes in eine nicht leuchtende Flamme gebracht, ertheilt es dieser eine intensiv gelbe Färbung. Durch ein blaues (Kobalt-)Glas betrachtet, darf die Flamme nur vorübergehend rothviolett erscheinen. (Die violette Kaliumflamme wird von dem blauen Glase durchgelassen, die gelbe Natriumflamme aber zurückgehalten; es ist also hier auf einen zu hohen Gehalt an Kaliumbromid Rücksicht genommen.) Wird die wässrige Lösung mit wenig Chlorwasser und etwas Aether geschüttelt, so färbt sich der letztere rothgelb durch das in Freiheit gesetzte Brom.

Prüfung. Man erkennt: Bromsaures Natrium durch Gelbfärbung des mit verdünnter Schwefelsäure befeuchteten Salzes, Natriumcarbonat durch alkalische Reaction. Metalle durch Schwefelwasserstoffwasser (Kupfer, Blei = dunkler N.). — Schwefelsäure durch Trübung mit Baryumnitrat, Baryumsalze durch Trübung mit Schwefelsäure. Jodnatrium durch Blaufärbung auf Zusatz von Eisenchlorid und Stärkelösung; Eisen durch Blaufärbung mit Ferrocyankalium, s. a. Maassanalyse.

Natriumsulfit, Na_2SO_3, *Natrium sulfurosum*, schwefligsaures Natrium, wird durch Sättigen einer concentrirten Natriumcarbonatlösung mit Schwefligsäure-Anhydrid erhalten und bildet farblose Prismen, welche 7 Mol. Krystallwasser enthalten.



$$\underset{\text{Natriumcarbonat.}}{Na_2CO_3} + SO_2 = CO_2 + \underset{\text{Natriumsulfit.}}{Na_2SO_3}$$

Dieses Salz entwickelt auf Zusatz von Säuren Schwefligsäure-Anhydrid SO_2.

$$\underset{\text{Natriumsulfit.}}{Na_2SO_3} + \underset{\text{Salzsäure.}}{2\,HCl} = H_2O + \underset{\text{Chlornatrium.}}{2\,NaCl} + \underset{\text{Schwefligsäure-Anhydrid.}}{SO_2}$$

Aus diesem Grunde ist es von dem Arzneibuche als bequemer Ersatz der schwefligen Säure unter die Reagentien aufgenommen worden.

Natriumsulfat, Na_2SO_4, *Natrium sulfuricum*, schwefelsaures Natrium, Glaubersalz (*Sal mirabile Glauberi*). Dieses Salz wird im Grossen durch Erhitzen von Chlornatrium mit Schwefelsäure dargestellt,

$$\underset{\text{Chlornatrium.}}{2\,NaCl} + H_2SO_4 = 2\,HCl + \underset{\text{Natriumsulfat.}}{Na_2SO_4}$$

und in der Grosstechnik bei vielen Operationen als Zwischen- oder Nebenproduct gewonnen, z. B. bei der Sodafabrikation nach dem *Leblanc*'schen Verfahren aus Kochsalz und Schwefelsäure, bei der Darstellung der Salpetersäure aus Natriumnitrat und Schwefelsäure.

$$\underset{\text{Natriumnitrat.}}{2\,NaNO_3} + \underset{\text{Schwefelsäure.}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Salpetersäure.}}{2\,HNO_3} + \underset{\text{Natriumsulfat.}}{Na_2SO_4}$$

Geringe Menge eines ganz reinen Präparates stellt man zweckmässig durch Sättigung von reinem kohlensaurem Natrium mit verdünnter reiner Schwefelsäure dar.

Lässt man eine Lösung von Natriumsulfat bei gewöhnlicher Temperatur verdampfen, so scheiden sich daraus grosse, durchsichtige Prismen von der Zusammensetzung $Na_2SO_4 + 10\,H_2O$ ab; es ist das im Handel gewöhnlich unter dem Namen Glaubersalz vorkommende Präparat. Dieses Salz zeigt in Bezug auf seine Löslichkeit in Wasser ein interessantes Verhalten. Das Maximum seiner Löslichkeit in Wasser liegt nämlich bei 33° C. Bei dieser Temperatur lösen 100 Th. Wasser 327 Theile des mit $10\,H_2O$ krystallisirenden Salzes. Unterhalb wie oberhalb dieser Temperatur nimmt die Löslichkeit bedeutend ab. So lösen 100 Theile Wasser bei 30° nur 200 Theile, bei 50° nur 263 Theile dieses Salzes. Eine bei 33° C. gesättigte Lösung von Natriumsulfat nennt man eine übersättigte. Sie zeigt beim blossen Stehen keine Neigung zum Krystallisiren. Bringt man in dieselbe aber einen festen Körper hinein, rührt man also z. B. mit einem Glasstabe um, so

erstarrt die Flüssigkeit plötzlich zu einem aus kleinen Glaubersalzkryställchen bestehenden dicken Brei. — Bei 10° C. krystallisirt bisweilen aus solchen übersättigten Lösungen ein Salz von der Zusammensetzung $Na_2SO_4 + 7H_2O$. Natriumsulfat ist ein wesentlicher Bestandtheil aller Bitterwässer.

Das von dem Arzneibuche recipirte Präparat ist das unter gewöhnlichen Verhältnissen erhaltene Salz von der Zusammensetzung $Na_2SO_4 + 10H_2O$. Es bildet grosse farblose Krystalle von salzigem, kühlendem Geschmack, die an der Luft leicht verwittern. Beim Erwärmen schmelzen sie in ihrem Krystallwasser. Sie lösen sich in 3 Th. kaltem oder 0,3 Th. Wasser von 33° oder 0,4 Th. siedendem Wasser (s. vorher) auf; in Weingeist sind sie unlöslich. Eine Probe des Salzes färbt die nicht leuchtende Flamme gelb; in der wässrigen Lösung erzeugt Baryumnitrat einen weissen, in Säuren unlöslichen Niederschlag von Baryumsulfat.

Prüfung. Man erkennt: Arsen an der Braunfärbung durch Zinnchlorürlösung; freie Schwefelsäure an der sauren, Natriumcarbonat an der alkalischen Reaction. Metalle (Kupfer, Blei = dunkler N.) durch Schwefelwasserstoffwasser. — Magnesiumsalze durch Trübung mit Natriumphosphat, Chlor durch Trübung mit Silbernitrat, Eisen durch Blaufärbung, Kupfer durch Rothfärbung mit Ferrocyankalium.

Da das krystallisirte Natriumsulfat an der Luft sehr leicht verwittert, d. h. sein Krystallwasser zum Theil abgiebt, so ist es in gut verschlossenen Gefässen an einem kühlen Orte aufzubewahren.

Natrium sulfuricum siccum. Gröblich zerstossenes Natriumsulfat (von grossen Krystallen herrührend, nicht von dem fein krystallisirten Glaubersalz) wird einer 25° C. nicht übersteigenden Temperatur ausgesetzt, bis es mit weissem Pulver bedeckt erscheint und dann bei 40—50° C. getrocknet, bis es etwa die Hälfte seines Gewichtes an Wasser verloren hat. Alsdann schlage man es durch ein Sieb.

Dieses Präparat ist fast vollkommen entwässertes Glaubersalz; da es aus der Luft leicht wieder Feuchtigkeit anzieht, so ist es sorgfältig verschlossen aufzubewahren. Der Arzt beachte, dass *Natrium sulfuricum siccum* für Pulvermischungen auch dann abgegeben wird, wenn er nur *Natr. sulfur.* verschrieb. Das entwässerte Präparat wirkt doppelt so stark als das krystallisirte.

Wirkung und **Anwendung.** Krystall. Natriumsulfat bewirkt in Gaben von 15—30 g wässrige Stuhlentleerungen, daher wird es hauptsächlich als Abführmittel angewendet.

Natriumbisulfat, $NaHSO_4$, saures Natriumsulfat, wird erhalten durch Einwirkung von überschüssiger Schwefelsäure auf das neutrale Salz.



$$\underset{\text{Natriumsulfat.}}{Na_2SO_4} + \underset{\text{Schwefelsäure.}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Natriumbisulfat.}}{2\,NaHSO_4}$$

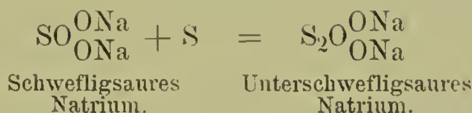
Es unterscheidet sich von dem neutralen Salz durch seine saure Reaction. Medicinische Verwendung hat dieser Körper bisher nicht gefunden.

Natriumthiosulfat, $Na_2S_2O_3$, Natriumhyposulfit, *Natrium thiosulfuricum* oder *subsulfurosum*, unterschwefligsaures Natrium. Dieses Salz lässt sich, wie schon bei der gleichnamigen Säure ausgeführt wurde, auffassen entweder als schwefelsaures Natrium, in welchem 1 Atom O durch 1 Atom S ersetzt ist (daher auch der Name Natriumthiosulfat).



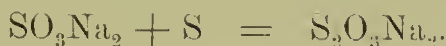
$$\underset{\text{Schwefelsaures Natrium.}}{SO_2{}^{ONa}_{ONa}} \qquad \underset{\text{Thioschwefelsaures Natrium.}}{SO_2{}^{ONa}_{SNa}}$$

oder als schwefligsaures Natrium, zu welchem 1 Atom S addirt ist. (Von dieser Auffassung leitet sich der Name unterschwefligsaures Natrium her.)



$$\underset{\text{Schwefligsaures Natrium.}}{SO{}^{ONa}_{ONa}} + S = \underset{\text{Unterschwefligsaures Natrium.}}{S_2O{}^{ONa}_{ONa}}$$

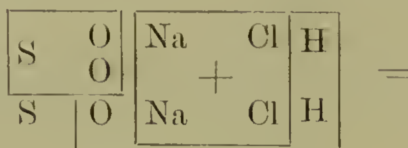
Für die letztere Auffassung spricht namentlich die Bildungsweise dieses Körpers. Man erhält ihn durch Kochen der wässrigen Lösung des Natriumsulfites mit Schwefel.

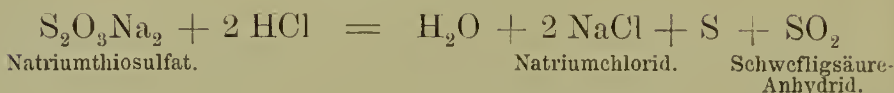


$$SO_3Na_2 + S = S_2O_3Na_2.$$

Fabrikmässig gewinnt man das Natriumthiosulfat durch freiwillige Oxydation der beim Leblanc'schen Process erhaltenen Sodarückstände an der Luft bei Gegenwart von Natriumsalzen (Natriumcarbonat oder Natriumsulfat). Das gebildete Natriumthiosulfat wird mit Wasser ausgelaugt und zur Krystallisation gebracht. Es krystallisirt aus wässriger Lösung mit 5 Mol. Wasser sehr leicht in reinem Zustande und bildet säulenförmige, durchsichtige, etwas feucht sich anfühlende Krystalle, die in Wasser leicht löslich sind. Sie sind dem Verwittern nicht ausgesetzt. Mit Säuren behandelt

giebt das Natriumthiosulfat, wie alle Salze der Thioschwefelsäure, nicht die freie Thioschwefelsäure, wie man erwarten sollte, sondern die letztere zerfällt im Momente des Entstehens in Schwefligsäure-Anhydrid, Schwefel und Wasser.

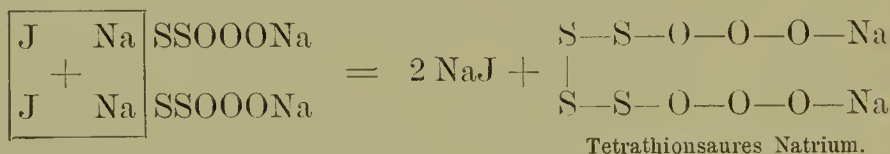




$$S_2O_3Na_2 + 2\,HCl = H_2O + 2\,NaCl + S + SO_2$$

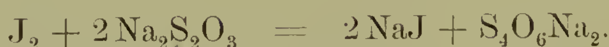
Natriumthiosulfat. Natriumchlorid. Schwefligsäure-Anhydrid.

Auf diesen Zerfall der Thioschwefelsäure sind denn auch die chemischen Eigenschaften des Natriumthiosulfates zurückzuführen. Es ist ein energisches Reductionsmittel (wie SO_2) und führt z. B. die Halogene, Chlor, Brom, Jod in ihre Wasserstoffverbindungen über. Besonders wichtig ist namentlich das Verhalten des Natriumsulfates freiem Brom und Jod gegenüber. Letztere werden durch dasselbe unter Bildung von Bromnatrium, bezw. Jodnatrium und tetrathionsaurem Natrium entfärbt, z. B.



Tetrathionsaures Natrium.

Zusammengezogen würde also die Gleichung lauten:



$$J_2 + 2\,Na_2S_2O_3 = 2\,NaJ + S_4O_6Na_2.$$

Auf dieser Reaction beruht die Anwendung des Natriumthiosulfates in der Jodometrie, einer Untersuchungsmethode, die wir in dem Capitel „Maassanalyse“ näher kennen lernen werden, sowie die Entfernung von Jodflecken von der Haut und aus Geweben etc. Als wichtig hervorzuheben ist ferner die Eigenschaft des Natriumthiosulfates, Chlorsilber, Bromsilber, Jodsilber und Cyansilber aufzulösen.

Im Arzneibuch dient das Natriumthiosulfat nur zur Darstellung des *Liquor Natrii thiosulfurici* und des *Ungt. Kalii jodati.* In der Medicin wird es, abgesehen von der Homöopathie, kaum verwendet. Um so grösser ist aber seine Anwendung in der Technik. Der Mediciner benutzt es, um Jodflecken zu entfärben, in der Photographie dient es zum Entfernen des nicht reducirten Chlor-, Brom- und Jodsilbers, in der Bleicherei wird es unter dem Namen

„Antichlor“ benutzt, um das den Geweben anhaftende Chlor vermöge seiner reducirenden Eigenschaften unschädlich zu machen, d. h. in Salzsäure überzuführen.

Medicinische Anwendung findet Natriumthiosulfat — abgesehen von der Homöopathie — nicht; der Arzt benutzt es höchstens einmal zur Entfernung von Jodflecken.

Natriumnitrat, $NaNO_3$, *Natrium nitricum,* Natronsalpeter, Chilisalpeter, cubischer Salpeter. Dieses Salz wird aus dem an der Grenze zwischen Peru und Chili vorkommenden rohen Chilisalpeter durch mehrfache Krystallisation in reinem Zustande erhalten. Es bildet durchsichtige, farblose Rhomboëder, die in 1,2 Th. Wasser, auch in 50 Th. Weingeist löslich und mehr als der Kalisalpeter gegen Feuchtigkeit empfindlich sind.

Prüfung. Man erkennt in der wässrigen Lösung: Metalle durch Schwefelwasserstoff (schwarzer N. = Kupfer, Blei). Calciumsalze durch Trübung mit Ammoniumoxalat, Magnesiumsalze durch Trübung mit Natriumphosphat. Chlor durch Trübung mit Silbernitrat, Schwefelsäure durch Trübung mit Baryumnitrat. Natriumnitrit durch baldige Blaufärbung der mit Jodzinkstärkelösung und verdünnter Schwefelsäure versetzten Lösung. Eisen durch Blaufärbung mit Ferrocyankalium.

Der Chilisalpeter findet in der Technik ausgedehnte Verwendung zur Darstellung von Salpetersäure und Schwefelsäure und von Kalisalpeter. Sehr grosse Quantitäten werden auch als Düngematerial verbraucht. Zur Fabrikation von Schiesspulver eignet er sich seiner hygroscopischen Eigenschaften wegen nicht.

Wirkung und **Anwendung.** Natriumnitrat wurde früher ebenso wie Kalisalpeter gegeben. Doch ist seine Wirkung nicht ganz klar; es hat weder die diuretische Wirkung des Kalisalpeters noch diejenige auf Puls und Temperatur. Es kann den Kalisalpeter nicht ersetzen. In grossen Gaben wirkt es abführend.

Natriumphosphat, $Na_2HPO_4 + 12 H_2O$, *Natrium phosphoricum,* phosphorsaures Natrium. Von den drei möglichen Salzen der Phosphorsäure (s. S. 113), PO_4H_2Na, PO_4HNa_2, PO_4Na_3, hat das Arzneibuch das Dinatriumorthophosphat PO_4HNa_2 recipirt. Dasselbe ist das beständigste unter den Natriumsalzen der Phosphorsäure und krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit 12 Mol. H_2O. Kleinere Mengen können durch Neutralisiren von kohlensaurem Natrium mit Phosphorsäure bequem erhalten werden. Fabrikmässig wird das Salz aus den Knochen folgendermassen dargestellt:

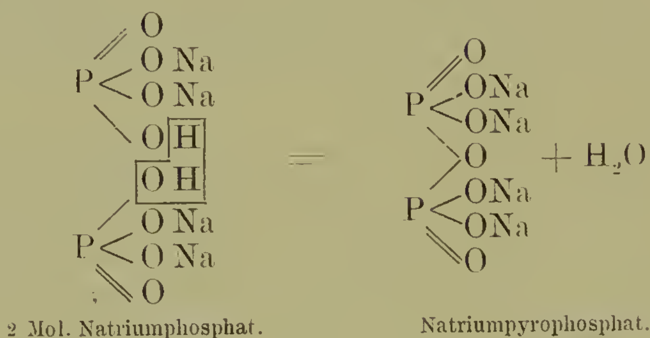
Knochenasche, welche im Wesentlichen aus tertiärem phosphorsaurem Calcium $(PO_4)_2Ca_3$ besteht, wird mit Wasser angerührt und unter Zusatz von $^2/_3$ ihres Gewichtes concentrirter Schwefelsäure erhitzt. Die Lösung, welche neben freier Schwefelsäure Phosphorsäure und primären phosphorsauren Kalk enthält, wird



$$Ca_3(PO_4)_2 + 2\,H_2SO_4 = 2\,CaSO_4 + (PO_4H_2)_2Ca$$

von dem abgeschiedenen Calciumsulfat (Gips) durch Filtration getrennt. Nach einigen Tagen neutralisirt man in der Siedhitze das saure Filtrat mit kohlensaurem Natrium, wobei der Kalk als kohlensaures Calcium ausfällt, während Natriumphosphat und Natriumsulfat in Lösung bleiben. Beim Verdampfen der Lösung scheidet sich zuerst das Natriumphosphat aus, welches durch mehrfaches Umkrystallisiren gereinigt wird.

Das Natriumphosphat krystallisirt mit 12 Mol. H_2O in grossen durchsichtigen Prismen, die an der Luft leicht verwittern, und ist in 4—5 Th. Wasser leicht löslich. Beim Erhitzen schmilzt es zuerst, verliert dann sein Krystallwasser und geht bei 300° unter extramolekularer Wasserabspaltung in pyrophosphorsaures Natrium $P_2O_7Na_4$ über.



2 Mol. Natriumphosphat. Natriumpyrophosphat.

Die wässrige Lösung reagirt schwach alkalisch und giebt mit Silbernitrat einen gelben Niederschlag von Silberphosphat, der in Salpetersäure, sowie in Ammoniak leicht löslich ist.

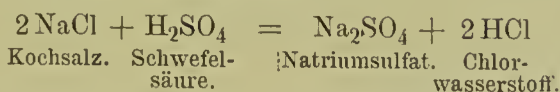
Prüfung. Man erkennt in der wässrigen Lösung: Metalle durch Schwefelwasserstoff (dunkler N. = Blei, Kupfer). Natriumcarbonat am Aufbrausen auf Zusatz von Salpetersäure. In der salpetersauren Lösung: Chlor durch Trübung mit Silbernitrat, Schwefelsäure durch Trübung mit Baryumnitrat. — Arsen durch Braunfärbung beim Schütteln des Salzes mit Zinnchlorürlösung.

Natriumcarbonat, Na_2CO_3, *Natrium carbonicum*, kohlensaures Natrium, Soda. Dieses wichtige Salz kommt vielfach, z. B. in einigen Mineralwässern, natürlich vor. In manchen Gegenden, z. B. in Ungarn und Aegypten, wittert es stellenweise aus dem Erdboden heraus; es findet sich ferner in den sog. Natronseen Aegyptens;

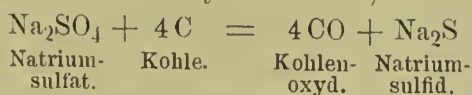
ausserdem ist es in der Asche sämmtlicher am Meeresstrande und im Meere wachsenden Pflanzen, namentlich in den zu der Gattung *Salsola* und *Salicornia* gehörenden Arten enthalten. (Die Binnengewächse enthalten meist Kaliumverbindungen.) Aus der Asche dieser Strandpflanzen, welche an der Küste der Normandie Varech, in Spanien Barilla, in England Kelp hiess, wurde bis zum Jahre 1793 die Soda im Wesentlichen durch einen Auslaugungsprocess gewonnen. Die Menge Soda jedoch, welche so producirt und consumirt wurde, war, wie leicht begreiflich, des beschränkten Rohmateriales wegen eine verhältnissmässig geringe, und in allen Fällen, wo es irgend anging, wurde statt der Soda die damals wohlfeilere Potasche in Anwendung gezogen, z. B. bei der Fabrikation der Seife und des Glases. — Während der ersten französischen Revolution trat in dem holzarmen Frankreich in Folge stockender Zufuhr vom Auslande ein fühlbarer Mangel an Potasche ein und die französische Regierung erliess daher einen Aufruf an die französischen Chemiker, zu versuchen, Soda auf künstliche Weise aus leicht beschaffbarem Material darzustellen, um Frankreich so vom Auslande unabhängig zu machen.

Schon im Jahre 1794 wurde der seitens der Regierung hierzu eingesetzten Commission unter anderen von einem Sodafabrikanten *Leblanc* ein Verfahren zur Darstellung von Soda aus Kochsalz vorgelegt, welches sich als ausserordentlich zweckmässig erwies und sehr bald allgemeine Annahme erlangte. *Leblanc* selbst erntete nicht die Früchte seiner Mühen; er endete schliesslich in einem Armenhause, wo er, wahnsinnig geworden, sich selbst entleibte.

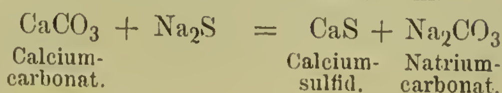
Die Darstellung der Soda nach dem *Leblanc*'schen Verfahren ist eine verhältnissmässig einfache. Kochsalz (NaCl) wird durch Einwirkung von Schwefelsäure in Natriumsulfat verwandelt.



Das trockene Natriumsulfat wird dann mit Kohle und Calciumcarbonat (Kreide, Kalkstein) gemengt und in Flammöfen geglüht, wobei folgende zwei Reactionen stattfinden. Die Kohle reducirt das Natriumsulfat zu Natriumsulfid, indem sie selbst zu Kohlenoxyd verbrennt,



und das so gebildete Natriumsulfid setzt sich mit dem vorhandenen Calciumcarbonat zu Calciumsulfid und Natriumcarbonat um.



Die aus den Flammöfen kommende „Sodaschmelze" besteht im Wesentlichen aus Soda und einer unlöslichen Verbindung von Calciumsulfid mit Calciumoxyd, ausserdem enthält sie noch geringe Mengen anderer Schwefelsalze. Die Schmelze wird nun zerkleinert und mit kaltem Wasser ausgelaugt. (Bei Anwendung von warmem Wasser bilden sich durch Wechselwirkung des Calciumoxydes und Natriumcarbonates nicht unbedeutende Mengen Aetznatron.) Dabei wird nur das Natriumcarbonat gelöst, während die in Wasser unlösliche Verbindung von Calciumoxyd mit Calciumsulfid $CaO . CaS$ — der Sodarückstand zurückbleibt. Die aus der Natriumcarbonatlösung auskrystallisirende Soda wird, um Transportkosten zu sparen, meist sofort zur Trockne gebracht und kommt als calcinirte Soda in den Handel.

Als Nebenproducte werden bei dem Leblanc'schen Sodaprocess gewonnen: Salzsäure, welche durch Einwirkung der Schwefelsäure auf das Kochsalz entsteht und in hohen Coaksthürmen oder in einem System von Wolff'schen Flaschen oder Krügen condensirt wird; ferner thioschwefelsaure (unterschwefligsaure) Salze, welche sich durch freiwillige Oxydation des Sodarückstandes an der Luft bilden. In einigen Fabriken gewinnt man auch freien Schwefel aus den Sodarückständen wieder und verarbeitet die Calciumverbindungen und die Salzsäure auf Chlorkalk.

Besonders lästig bei dem Leblanc'schen Sodaprocess war früher das Auftreten der vielen Nebenproducte. Die Versuche, die letzteren zu vermeiden, sind endlich von Erfolg gekrönt worden, und gegenwärtig beginnt der Leblanc'sche Sodaprocess durch das sog. Ammoniaksodaverfahren, welches besonders von dem Belgier *Solvay* ausgebildet wurde, verdrängt zu werden. Letzteres beruht darauf, dass eine concentrirte Chlornatriumlösung sich mit saurem kohlensaurem Ammon bei gesteigertem Druck unter Bildung von Chlorammonium zu saurem kohlensaurem Natrium umsetzt.

$$\underset{\text{Chlornatrium.}}{NaCl} + \underset{\text{saures kohlensaures Ammonium.}}{NH_4CO_3H} = \underset{\text{Chlorammonium.}}{NH_4Cl} + \underset{\text{Natriumbicarbonat.}}{NaHCO_3}$$

Das in Wasser schwer lösliche saure kohlensaure Natrium fällt als Krystallmehl aus und wird durch Glühen in neutrales Natriumcarbonat (Soda) umgewandelt.

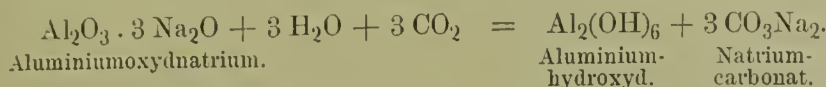
$$\underset{\text{Natriumbicarbonat.}}{2\,NaHCO_3} = H_2O + CO_2 + \underset{\text{Natriumcarbonat.}}{Na_2CO_3}$$

In der Praxis gewinnt man die Kohlensäure durch Glühen von Kalkstein (Calciumcarbonat), also auf sehr billige Weise, und verwandelt das gebildete Chlorammonium durch Erhitzen mit Calciumcarbonat (Kalkstein, Kreide) wieder in kohlensaures Ammonium, so dass theoretisch wenigstens die nämliche Menge Ammoniumcarbonat unbegrenzte Quantitäten Kochsalz in Soda überzuführen vermag.

Bedeutende Mengen Soda werden auch noch aus dem Kryolith, einem in Grönland in mächtigen Lagern vorkommenden, aus Fluoraluminium und Fluornatrium $Al_2Fl_6 . 6\,NaFl$ bestehenden Mineral gewonnen. Der gemahlene Kryolith wird mit Aetzkalk geglüht. Es bildet sich hierbei unlösliches Fluorcalcium und leichtlösliches Aluminiumoxydnatrium.

$$\underset{\text{Fluoraluminiumnatrium.}}{Al_2Fl_6 . 6\,NaFl} + 6\,CaO = \underset{\text{Fluorcalcium.}}{6\,CaFl_2} + \underset{\text{Aluminiumoxydnatrium.}}{Al_2O_3 . 3\,Na_2O}$$

Die Schmelze wird gepocht, mit Wasser ausgelaugt und in die Lösung Kohlensäure-Anhydrid eingeleitet, wodurch sich kohlensaures Natrium bildet, das in Lösung bleibt, und Aluminiumhydroxyd, das sich unlöslich abscheidet.



$$Al_2O_3 . 3 Na_2O + 3 H_2O + 3 CO_2 = Al_2(OH)_6 + 3 CO_3Na_2.$$

Aluminiumoxydnatrium. Aluminiumhydroxyd. Natriumcarbonat.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren des Rohproductes wird das reine Natriumcarbonat gewonnen; es krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit 10 Mol. Wasser ($Na_2CO_3 + 10 H_2O$) in grossen farblosen, durchsichtigen Krystallen, die an der Luft leicht verwittern. Es löst sich in 1,5 Th. kaltem oder 0,2 Th. siedendem Wasser, in Alkohol ist es unlöslich. Die wässrige Lösung schmeckt salzig bitter und besitzt stark alkalische Eigenschaften; auf Zusatz von Säuren zu derselben entweicht Kohlensäure unter Aufbrausen. Krystallisirtes Natriumcarbonat enthalte 37 % wasserfreies Na_2CO_3.

Prüfung. Man erkennt: in der 2procentigen Lösung Kupfer, Blei, Eisen durch dunklen Niederschlag auf Zusatz von Schwefelwasserstoff. In der essigsauren Lösung: Zink durch weissen Niederschlag mit Schwefelwasserstoff, Schwefelsäure an weissem Niederschlag durch Baryumnitrat. In der salpetersauren Lösung Chloride durch Trübung mit Silbernitrat. Ammoniak durch Entwickeln von Ammoniak beim Erwärmen mit Natronlauge. Gehaltsbestimmung s. Maassanalyse.

Anwendung. Meist äusserlich zu reinigenden und erweichenden Waschungen, Bädern (in diesem Falle meist als rohe Soda) bei Hautkrankheiten benutzt. Auf ein Vollbad = 100—200 g Soda. Innerlich zu Saturationen, selten als Antacidum.

Natrium carbonicum siccum, entwässertes Natriumcarbonat. Reine krystallisirte Soda wird einer Temperatur von nicht über 25° C. ausgesetzt, bis sie oberflächlich verwittert ist. Dann lässt man sie bei 40—50° C. stehen, bis sie die Hälfte ihres Gewichtes an Wasser verloren hat, und schlägt das erhaltene Pulver durch ein Sieb. Das Präparat besitzt die ungefähre Zusammensetzung $Na_2CO_3 + 2 H_2O$. Es zieht aus der Luft leicht Feuchtigkeit an und ist daher wohl verschlossen aufzubewahren. Dieses Präparat wird vom Apotheker stets dann abgegeben, wenn der Arzt auch nur *Natrium carbonicum* zu Pulvermischungen verordnet!

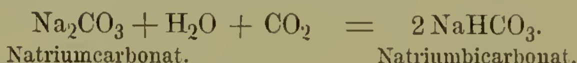
Natrium carbonicum crudum, Soda, ist dem reinen Präparat sehr ähnlich, kommt aber meist in bedeutend grösseren Krystallen als dieses in den Handel. Es soll mindestens 32 % wasserfreies Natriumcarbonat Na_2CO_3 enthalten. Im Uebrigen hat es dieselben Eigenschaften wie das vorhergehende reine Natriumcarbonat. ist

aber durch wechselnde Mengen von Natriumchlorid, Natriumsulfat, Eisenverbindungen, bisweilen auch durch Arsen verunreinigt.

Die Soda findet im Haushalt und in fast allen chemischen Industriezweigen ausgedehnte Verwendung. Namentlich wird sie bei der Seifenfabrikation und bei der Glasfabrikation in grossen Quantitäten verbraucht. Dient nur zu äusserlicher medicinischer Anwendung, s. vorher.

Primäres Natriumcarbonat, $NaHCO_3$, *Natrium bicarbonicum*, saures kohlensaures oder doppeltkohlensaures Natron.

Darstellung. Man erhält das officinelle Präparat, indem man weite Gefässe mit einer conc. Lösung von reinem Natriumcarbonat anfüllt und in diese reines Kohlensäuregas bis zur Sättigung einleitet. Letzteres wird unter Bildung von saurem kohlensaurem Natrium absorbirt.



$$\underset{\text{Natriumcarbonat.}}{Na_2CO_3} + H_2O + CO_2 = \underset{\text{Natriumbicarbonat.}}{2\,NaHCO_3}.$$

Das in Wasser schwerer lösliche Natriumbicarbonat setzt sich krustenförmig an den Wandungen der Gefässe ab; es wird durch Abspülen mit destillirtem Wasser von dem anhaftenden Natriumcarbonat befreit und bei Lufttemperatur getrocknet.

Es bildet weisse, luftbeständige krystallinische Massen, bezw. Krusten von schwach alkalischem Geschmack und ist in 13,8 Th. Wasser löslich; in Weingeist ist es unlöslich. Beim Erhitzen verwandelt es sich unter Abgabe von Kohlensäure und Wasser in Natriumcarbonat. Auch in wässriger Lösung giebt es beim Erhitzen Kohlensäure ab und geht in Natriumsesquicarbonat (anderthalbfach kohlensaures Natrium) über. Daraus ergiebt sich die Regel, dass Lösungen von Natriumbicarbonat stets auf kaltem Wege zu bereiten sind.

Prüfung. Man erkennt: Kaliverbindungen an der violetten Flammenfärbung beim Beobachten mit einem Kobaltglase; Ammoniakverbindungen durch Verbreiten von Ammoniakgeruch beim Erhitzen im trocknen Probirrohre. In der salpetersauren Lösung: Chlor durch Trübung mit Silbernitrat. Rhodanverbindungen durch Rothfärbung mit Eisenchlorid. Natriumcarbonat durch stark alkalische Reaction eines kalt bereiteten wässrigen Auszuges gegenüber Phenolphthaleïn. — Die wässrige, mit Essigsäure übersättigte Lösung des Natriumbicarbonates (1 = 50) darf durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert (Braunfärbung = Blei oder Kupfer, weisse Trübung = Zink) und durch Baryumnitratlösung höchstens erst nach 2 Minuten schwach opalisirend getrübt werden (Spuren von Natriumsulfat).

Natrium bicarbonicum anglicum, Bullrich's Salz. Unter diesem Namen kommt im Handel ein Präparat vor, welches die

Proben des Arzneibuches niemals aushält. Man gewinnt es, indem man in Gährräumen von Brennereien oder Brauereien etc. Gemische von trockner und krystallisirter Soda, in dünnen Schichten ausgebreitet, aufstellt. Die bei dem Gährungsprocess sich entwickelnde Kohlensäure wird von dem Natriumcarbonat aufgenommen und verwandelt dieses allmählig in anderthalbfach kohlensaures Natrium der Zusammensetzung $C_3O_8Na_4 + 3H_2O$, d. h. eine Verbindung von Natriumcarbonat mit Natriumcarbonat $2(CO_3HNa) + CO_3Na_2 + 2H_2O$. — In neuerer Zeit soll auch nach dem Solvay-schen Verfahren durch Umsetzung von saurem Ammoniumcarbonat mit Kochsalz dargestelltes Natriumsesquicarbonat unter obigem Namen in den Handel gelangen. — Das englische Natriumbicarbonat ist durch Kochsalz, Ammoniaksalze, Natriumcarbonat und Natriumsulfat, Natriumthiosulfat, Arsen mehr oder weniger verunreinigt und daher vom Arzneigebrauch ausgeschlossen. Dagegen kann es für die Veterinärpraxis und für häusliche Zwecke, z. B. zum Weichmachen von hartem Wasser verwendet werden.

Anwendung. In der Regel als Säure abstumpfendes Mittel, ferner zu Saturationen. Es ist nur das reinste Präparat der Apotheken zu benutzen. Dasjenige der Drogisten ist meist stark verunreinigt.

Reactionen auf Natriumverbindungen.

Alle Natriumverbindungen färben, auf Platindraht in eine nichtleuchtende Flamme gebracht, dieselbe intensiv gelb. — Concentrirte neutrale Lösungen von Natriumsalzen geben mit einer Lösung von saurem pyrantimonsaurem Kalium einen voluminösen weissen Niederschlag von saurem pyrantimonsaurem Natrium $Sb_2O_7Na_2H_2 + 6H_2O$.

Lithium.

Li = 7.

Das Lithium ist in der Natur ziemlich verbreitet, kommt aber überall nur in geringen Mengen vor. Es ist bisher gefunden in einem übrigens nicht seltenen Mineral, dem Lepidolith, ferner in einigen Mineralquellen, z. B. denen von Weilbach, Assmannshausen, Salzbrunn, ferner in der Tabaksasche und in der Asche der Runkelrüben.

Das metallische Lithium wird aus dem Lithiumchlorid durch Elektrolyse gewonnen. Es ist ein silberweisses Metall, das durch Sauerstoff ebenso wie Kalium und Natrium ungemein leicht oxydirt und daher unter Steinöl aufbewahrt wird. Sein spec. Gewicht beträgt 0,59; es ist das leichteste unter den Metallen und etwa halb so schwer wie Wasser. Beim Erhitzen verbrennt es mit intensiv weissem Licht (die Lithiumsalze färben die Flamme carminroth!) zu Lithiumoxyd Li_2O.

Von den Salzen des Lithiums sind hervorzuheben das Lithiumcarbonat und Lithiumphosphat.

Lithiumcarbonat, Li_2CO_3, *Lithium carbonicum*, wird durch Fällen conc. Lithiumsalzlösungen (Lithiumchlorid) mit kohlensaurem Natrium als ein zartes, weisses, in Wasser schwer lösliches Pulver erhalten. In kohlensäurehaltigem Wasser ist es ziemlich gut löslich. Man verordnet es daher in der Medicin zweckmässig in kohlensäurehaltigem (Selters- oder Soda-) Wasser gelöst. Seine medicinische Anwendung verdankt dieses Präparat der Eigenschaft, Harnsäure zu lösen. Es gilt daher als Specificum bei Gicht.

Die Lithiumsalze stehen in ihrer Wirkung den Kalisalzen näher als den Natronsalzen, sie wirken vielleicht noch giftiger als die Kalisalze.

Prüfung. Die mit Hülfe von Salpetersäure bewirkte wässrige Lösung (1 = 50) darf weder durch Baryumnitrat (weisser N. = Schwefelsäure) noch durch Silbernitrat (weisser N. = Chloride), noch nach Uebersättigung mit Ammoniak durch Schwefelwasserstoffwasser (schwarzer N. = Eisen) oder durch Ammoniumoxalatlösung (weisser N. = Calciumoxalat) verändert werden. — 0,2 g Lithiumcarbonat, in 1 ccm Salzsäure gelöst und zur Trockne verdampft, müssen einen in 3 ccm Weingeist löslichen Rückstand geben. (Das gebildete Lithiumchlorid ist in Weingeist löslich, Chlorkalium und Chlornatrium würden unlöslich sein.) — Ueber die maassanalytische Bestimmung s. Maassanalyse.

Lithiumphosphat, Li_3PO_4, wird durch Fällen von conc. Lithiumsalzlösungen mit Natriumphosphat als weisses, schwer lösliches Pulver erhalten. Es dient zur analytischen Erkennung der Lithiumverbindungen.

Reactionen auf Lithiumverbindungen.

Alle Lithiumverbindungen färben, auf Platindraht in die nichtleuchtende Flamme gebracht, dieselbe intensiv carmoisinroth.

Ammoniumverbindungen.

Das Ammoniak wurde schon frühe wegen seiner Aehnlichkeit mit den Alkalien diesen angereiht und mit dem Namen „flüchtiges Laugensalz“ bezeichnet. Seine Aehnlichkeit mit den Alkalien äussert sich in manchen Punkten. Abgesehen davon, dass die wässrige Lösung des Ammoniaks stark basische Eigenschaften besitzt, welche dieselbe mit den Lösungen der Hydroxyde der fixen Alkalien vergleichen lassen, zeigen auch die Salze, welche sich vom Ammoniak ableiten, viele Uebereinstimmung mit den analogen von Kalium, Natrium und Lithium. Endlich vereinigt sich auch das Ammoniak mit dem Quecksilber zu einer Verbindung, dem „Ammoniumamalgam“, welches viele Aehnlichkeit mit dem entsprechenden Kalium- und Natriumamalgam zeigt.

Mit Säuren vereinigt sich das Ammoniak direct und giebt wohlcharacterisirte Salze, so z. B.



$$NH_3 + HCl = NH_4Cl$$

Chlorammonium.

Diese Thatsache lässt sich anscheinend mit der in der Einleitung gegebenen Erklärung nicht in Einklang bringen, dass ein Salz dadurch entstehe, dass der Wasserstoff der Säuren durch Metalle vertreten wird. — Eine solche Vertretung liegt hier unbedingt nicht vor. Es war daher von jeher das Capitel der Ammoniaksalze eines der meist umstrittenen und ist es bis zum heutigen Tage geblieben. Gegenwärtig fasst man die Zusammensetzung der Ammoniaksalze in der Weise auf, dass man annimmt, sie entstünden dadurch, dass der Wasserstoff der Säuren durch das einwerthige Radical NH_4, d. h. durch die wie ein einwerthiges Elementaratom fungirende Atomgruppe NH_4, welche der Ammonium-Rest genannt wird, vertreten wird. Es leitet sich nach dieser Annahme das Chlorammonium NH_4Cl von der Salzsäure HCl in der Weise ab, dass das Wasserstoffatom der letzteren durch den einwerthigen Rest NH_4 vertreten wird.

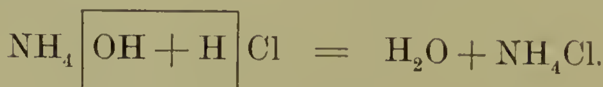


ClH — Salzsäure. $Cl(NH_4)$ — Chlorammonium.

Um die Bildung der Ammoniaksalze durch directe Vereinigung des Ammoniakgases NH_3 mit Säuren zu erklären, nimmt man an, das Ammoniak NH_3 bilde, bevor es die Verbindung eingehe,

mit dem Wasserstoff der Säuren erst das Radical NH_4, welches letztere dann sofort den Säurerest bindet.

In wässrigen Ammoniaklösungen nimmt man die Existenz des hypothetischen Ammoniumhydroxydes NH_4OH an, und erklärt mit dieser Annahme die Salzbildung in wässriger Lösung auf ziemlich einfache Weise.



$$NH_4\boxed{OH + H}Cl = H_2O + NH_4Cl.$$

Nach dem in den Ammoniaksalzen vorausgesetzten Radical NH_4, dem Ammoniumrest, werden dieselben gemeiniglich auch Ammoniumsalze genannt.

Ammoniumchlorid, NH_4Cl. *Ammonium chloratum*, Salmiak. Dieses Salz findet sich in manchen vulkanischen Höhlungen und Spalten. Früher gelangte es nach Europa aus Aegypten unter dem Namen Sal armeniacum, woraus später durch Corruption Sal ammoniacum wurde; zu welchem Zwecke es in Aegypten bereitet wurde, ist nicht mit Sicherheit bekannt; so viel aber scheint festzustehen, dass es dort durch Auslaugen des beim Verbrennen von Kameelmist sich bildenden Russes gewonnen wurde. Gegenwärtig wird es fast ausschliesslich als Nebenproduct bei der Leuchtgasfabrikation dargestellt. — Bei der trockenen Destillation der Steinkohlen bilden sich neben dem Leuchtgase verschiedene andere Gase, unter ihnen auch Ammoniak, welche, schon um ein gutes Leuchtmaterial zu erhalten, entfernt werden müssen. Ausserdem aber ist die Gewinnung des Ammoniaks als Nebenproduct vom ökonomischen Standpunkt aus eine sehr rentable. Sie geschieht einfach in der Weise, dass man das Leuchtgas im „Scrubber“ mit Wasser wäscht, welches das Ammoniak aufnimmt. Das erhaltene Ammoniakwasser wird hierauf mit gelöschtem Kalk destillirt, die sich verflüchtigenden Ammoniakdämpfe werden in vorgelegter Salzsäure aufgefangen. Durch Verdampfen der Lösung erhält man den Rohsalmiak, der entweder durch Krystallisation oder durch Sublimation gereinigt wird. In den Handel gelangt der Salmiak entweder in Form grosser Brode von strahligem Gefüge (sublimirter) oder als ein feines Krystallmehl. Beide Sorten sind gleich brauchbar. Er ist in 3 Th. kaltem, oder in 1 Th. siedendem Wasser löslich, in Weingeist fast unlöslich. Mit ätzenden Alkalien (Natronlauge) erhitzt, giebt er wie alle Ammoniumsalze gasförmiges Ammoniak.

Prüfung. Die wässrige Lösung (1 = 20) darf weder durch Schwefelwasserstoff (Metalle, z. B. Kupfer), noch durch Baryumnitrat (Schwefelsäure), noch durch Ammoniumoxalat (Calciumverbindungen), noch durch verdünnte Schwefelsäure (weisser N. = Blei) verändert, oder nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Eisenchlorid geröthet werden (Rhodanammonium, welches dem Leuchtgase entstammt). — 20 ccm der gleichen wässrigen Lösung dürfen durch 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort gebläut werden (Eisen durch Bildung von Berliner Blau).

Anwendung. Besonders innerlich als Expectorans, wegen seiner secretionsbefördernden Wirkung auf die Schleimhäute.

Ammoniumbromid, NH_4Br, *Ammonium bromatum*, Bromammonium, wird am besten durch Sättigen von Ammoniak mit wässriger Bromwasserstoffsäure dargestellt. Es ist ein weisses, in Wasser leicht lösliches, in Weingeist fast unlösliches Pulver, welches beim Glühen ohne Rückstand flüchtig ist. Beim Behandeln mit Chlorwasser und Chloroform wird das in Freiheit gesetzte Brom von letzterem mit gelbrother Farbe gelöst. Mit Natronlauge erhitzt, tritt Geruch nach Ammoniak ein. Ammoniumbromid reagirt schwach sauer.

Prüfung. Man erkennt: bromsaures Ammon an der Gelbfärbung durch verdünnte Schwefelsäure. In der 10procentigen wässrigen Lösung: Metalle an der Färbung mit Schwefelwasserstoffwasser, Schwefelsäure an weisser Trübung durch Baryumnitrat, Baryumsalze an der Trübung durch verdünnte Schwefelsäure, Eisen an der Blaufärbung durch Kaliumferrocyanid. Ueber Nachweis von Chlorammonium vergl. Maassanalyse.

Anwendung. Zeigt die Bromwirkung wie Kalium bromatum, ohne dessen Kaliwirkung zu besitzen.

Ammonium chloratum ferratum, durch Eindampfen von 32 Th. Ammoniumchlorid mit 9 Th. Liquor Ferri sesquichlorati dargestellt, besitzt nicht den Character einer chemischen Verbindung, sondern ist ein galenisches Präparat. Der Eisengehalt soll circa 2,5 % betragen. Das Präparat zeigt die Wirkung des Salmiaks und des Eisens, s. Maassanalyse.

Ammoniumsulfat, $(NH_4)_2SO_4$, *Ammonium sulfuricum*, wird als Nebenproduct bei der Leuchtgasfabrikation durch Einleiten der ammoniakalischen Dämpfe in verdünnte Schwefelsäure gewonnen. Es ist ein bedeutender Handelsartikel und dient namentlich zur Herstellung von künstlichen Düngemitteln. Nicht medicinisch verwendet!

Ammoniumcarbonat, *Ammonium carbonicum*. Dieses Salz wird gegenwärtig durch Sublimation eines Gemisches von Ammonium-

chlorid oder Ammoniumsulfat mit Kreide dargestellt. Es bildet durchscheinende weisse Massen von strahligem Gefüge, die stark nach Ammoniak riechen, und ist seiner chemischen Zusammensetzung nach eine Verbindung von saurem Ammoniumcarbonat mit carbaminsaurem Ammon, welche durch die Formel



$$CO_3HNH_4 + CO(NH_2) . ONH_4$$

ausgedrückt wird und gemeiniglich Ammoniumsesquicarbonat oder anderthalbfach kohlensaures Ammonium genannt wird. In dieser Form ist es von der Pharmacopöe recipirt. Beim Liegen an der Luft oder bei mangelhafter Aufbewahrung verflüchtigt sich das carbaminsaure Ammon vollständig; es bleibt ein aus saurem Ammoniumcarbonat bestehendes lockeres Pulver zurück, welches kaum mehr nach Ammoniak riecht, in Wasser weniger löslich und auch viel schwieriger flüchtig ist als das ursprünglich vorhanden gewesene Ammoniumsesquicarbonat.

Prüfung. Es löse sich in 5 Th. kaltem Wasser (saures Ammoncarbonat ist erst in 8 Th. Wasser löslich). Man erkennt: in der 5procentigen mit Essigsäure angesäuerten Lösung: durch Schwefelwasserstoff Metalle z. B. Kupfer, Blei an dunklem, Zink an weissem Niederschlage; Schwefelsäure am Niederschlag durch Baryumnitrat, Kalksalze am Niederschlag durch Ammonoxalat. In der salpetersauren Lösung Chlor durch weisse Trübung, Ammoniumthiosulfat an der Dunkelfärbung beim Erwärmen mit Silbernitrat. Entsteht beim Eindampfen des Salzes mit Salpetersäure eine dunkle Färbung, so sind theerartige Bestandtheile zugegen.

Anwendung. Aeusserlich als Riechmittel bei Ohnmachten (als sog. englisches Riechsalz), innerlich als Stimulans bei Collaps in verschiedenen Krankheiten.

Reactionen auf Ammoniumsalze.

Alle Ammoniumsalze entwickeln mit ätzenden Alkalien (Natronlauge) erhitzt freies Ammoniak, welches man am Geruch und daran erkennt, dass es rothes Lackmuspapier bläut und mit Salzsäuredämpfen dichte Nebel bildet. — Verdünnte Lösungen geben auf Zusatz von *Nessler*'schem Reagens (eine Lösung von Hydr. bijodat. rbr. in Jodkali mit Kali- oder Natronlauge) einen gelbrothen Niederschlag bezw. eine solche Färbung.

Die Metalle der alkalischen Erden.

Die Metalle der alkalischen Erden bilden eine durch natürliche Verwandtschaft eng zusammenhängende Gruppe; zu ihnen

werden gerechnet die Metalle Calcium, Strontium und Baryum. Die freien Metalle zeigen noch eine grosse Verwandtschaft mit den freien Alkalimetallen. Dieselbe äussert sich in dem niedrigen spec. Gewicht derselben und namentlich darin, dass die freien Metalle der alkalischen Erden Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzen und durch Sauerstoff sehr leicht oxydirt werden. Sie müssen daher ebenso wie die Alkalimetalle unter Petroleum aufbewahrt werden.

Andererseits zeigen die Salze der Erdalkalimetalle auch manche Verschiedenheiten von denen der Alkalien; sie unterscheiden sich von diesen namentlich durch die Unlöslichkeit, bezw. Schwerlöslichkeit ihrer kohlensauren, schwefelsauren und phosphorsauren Verbindungen.

Den Namen „Erdalkalimetalle" haben die genannten drei Elemente deswegen erhalten, weil ihre Oxyde in ihrem chemischen Verhalten sich einerseits an die Oxyde der Alkalimetalle, andererseits an diejenigen der eigentlichen Erden (Bittererde [MgO] und Thonerde [Al_2O_3]) anschliessen.

Calcium.

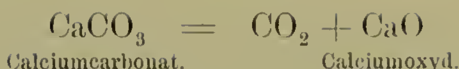
Ca = 40.

Das Calcium ist auf der Erde sehr weit verbreitet und findet sich in Form seines Carbonates $CaCO_3$ als Kalkstein, Marmor, Kreide, Kalkspath, Doppelspath; in Form von Calciumsulfat $CaSO_4$ als Gips und Alabaster, ferner kommt es vor als Calciumphosphat $Ca_3(PO_4)_2$ im Phosphorit, und in sehr vielen Gesteinen an Kieselsäure gebunden als Calciumsilicat. — Das thierische Knochengerüst besteht im Wesentlichen aus Calciumcarbonat und Calciumphosphat.

Das metallische Calcium wird durch Elektrolyse von geschmolzenem Chlorcalcium erhalten. Es ist ein gelbes, glänzendes Metall; sein spec. Gewicht beträgt 1,55—1,6. Es zersetzt das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur, wird von Sauerstoff leicht oxydirt und muss daher unter Steinöl aufbewahrt werden.

Das Calcium giebt nur eine Reihe von Salzen, welche sich von dem Oxyd Ca=O herleitet.

Calciumoxyd, CaO, *Calcaria usta*, Aetzkalk, gebrannter Kalk, wird durch Glühen (Brennen) von Calciumcarbonat dargestellt.



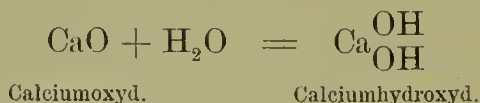
$$CaCO_3 = CO_2 + CaO$$

Calciumcarbonat. Calciumoxyd.

Je nachdem man zum Brennen einen mehr oder minder reinen kohlensauren Kalk verwendet, erhält man auch ein mehr oder weniger reines Präparat. Der krystallisirte Doppelspath beispielsweise giebt ein fast chemisch reines Calciumoxyd. Ein ebenfalls sehr reines, meist nur Spuren von Eisen enthaltendes Präparat wird durch Glühen des weissen carrarischen Marmors erhalten (*Calcaria usta e marmore*). Das durch Glühen des gewöhnlichen „Kalksteins" erhaltene Calciumoxyd, der Aetzkalk des Handels, enthält neben Eisen noch Thonerde, Magnesia, Kaliumverbindungen, Silicate und andere Verunreinigungen.

In der Technik geschieht die Darstellung des Aetzkalkes durch Brennen des Kalksteines in sog. Kalköfen. Diese sind bisweilen sehr primitiv, meist aber für continuirlichen Betrieb eingerichtet und in letzterem Falle äusserlich den Hohöfen ziemlich ähnlich.

Der Aetzkalk bildet poröse, weisse bis graue Stücke, welche aus der Luft leicht Kohlensäure-Anhydrid anziehen und daher in gut geschlossenen Gefässen (von Blech oder Glas) aufbewahrt werden müssen. Wasser nimmt er begierig und unter starker Erwärmung auf, namentlich wenn es ihm in kleinen Quantitäten zugeführt wird. Er zerfällt dabei erst in ein staubiges Pulver (gelöschter Kalk), welches sich bei weiterer Einwirkung von Wasser in eine weisse, breiartige Masse (Kalkmilch) verwandelt. Bei dieser Operation, die man das „Löschen" nennt, bindet das Calciumoxyd Wasser und verwandelt sich in Calciumhydroxyd $Ca(OH)_2$.



$$CaO + H_2O = Ca\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{OH}$$

Calciumoxyd. Calciumhydroxyd.

Das Calciumhydroxyd ist in Wasser nicht ganz unlöslich; 760 Th. kaltes Wasser lösen 1 Th. $Ca(OH)_2$, warmes Wasser löst weniger auf. Die kaltgesättigte Lösung von Calciumhydroxyd, Kalkwasser genannt, trübt sich daher beim Erhitzen.

Zuckerkalk, *Calcaria saccharata,* ist eine Verbindung von Calciumhydroxyd mit Zucker und wird rhachitischen Kindern, auch als Antidot bei Metallvergiftungen gegeben.

Aqua Calcariae, Kalkwasser. 1 Th. gebrannter Kalk wird mit 4 Th. Wasser gelöscht und dann mit 50 Th. Wasser angerührt. Wenn sich nach einigen Stunden der Ueberschuss von Calciumhydroxyd zu Boden gesetzt hat, so giesst man die klare Flüssigkeit möglichst vollständig ab und verwirft diese. Das

zurückgebliebene Calciumhydroxyd wird nochmals mit 50 Th. Wasser übergossen und gut durchgerührt. Die nach dem Absetzen filtrirte Flüssigkeit ist das Kalkwasser des Arzneibuches. Das Verwerfen des ersten Auszuges geschieht deshalb, weil sich bei einem Gehalt von Kalium- oder Natriumverbindungen durch die Einwirkung des Aetzkalks leicht Kalium- oder Natriumhydroxyd bildet, welche durch diese kleine Modification entfernt werden.

Prüfung. Das Kalkwasser sei klar, von stark alkalischer Reaction und trübe sich beim Einblasen von Kohlensäure. Es muss, da es leicht Kohlensäure aus der Luft anzieht, in wohl verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden. Ueber die Gehaltsprüfung s. Maassanalyse.

Anwendung. Aeusserlich als Adstringens, zum Inhaliren bei Diphtherie (löst die Membranen); innerlich bei Diarrhöen und gegen Rhachitis.

Calciumchlorid, $CaCl_2$, *Calcium chloratum,* Chlorcalcium, wird durch Auflösen von Calciumcarbonat in Salzsäure und Eindampfen der Lösung erhalten. Aus concentrirten wässrigen Lösungen krystallisirt ein Salz $CaCl_2 + 6\,H_2O$ in grossen durchsichtigen Krystallen aus — Calcium chloratum crystallisatum — beim Erhitzen schmilzt dieses Salz und giebt bei Temperaturen über 200° sein Wasser vollständig ab. Beim Erkalten erstarrt dann die Schmelze zu einer weissen krystallinischen Masse, Calcium chloratum sicc. (fusum) $CaCl_2$, welche begierig Wasser anzieht (sehr hygroscopisch ist), und daher zum Trocknen von Gasen und Präparaten (in sog. Exsiccatoren) benutzt wird.

Bromcalcium und Jodcalcium sind dem Chlorcalcium sehr ähnlich.

Calciumsulfat, $CaSO_4$, *Calcium sulfuricum,* Gips. Das Calciumsulfat kommt in der Natur entweder im wasserfreien Zustande als Anhydrit oder mit 2 Mol. H_2O als Gips, Alabaster, Marienglas vor. Künstlich kann man es erhalten durch Fällen von löslichen Calciumsalzen mit Schwefelsäure, z. B.

$$Ca\boxed{Cl_2 + H_2}SO_4 = 2\,HCl + CaSO_4$$

Chlorcalcium. Schwefelsäure. Calciumsulfat.

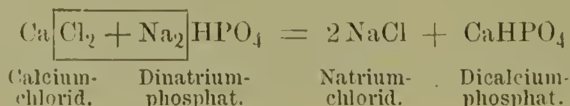
Das gewöhnlich vorkommende, sowie das auf künstlichem Wege erhaltene Calciumsulfat ist das mit 2 Mol. H_2O krystallisirende. Es ist in Wasser nur wenig löslich (1 Th. wird von etwa 430 Th. H_2O gelöst), ziemlich leicht löslich dagegen ist es in conc.

Salzsäure. — Wird das Calciumsulfat $CaSO_4 + 2H_2O$, der Gips, bis auf 200° erhitzt, so verliert es alles Wasser und bildet den gebrannten Gips, *Calcium sulfuricum ustum*, welcher die Eigenschaft hat, mit Wasser einen bald erhärtenden Brei zu geben. Es beruht dies darauf, dass dann das wasserfreie Calciumsulfat die vorher beim Brennen abgegebenen 2 Mol. H_2O wieder aufnimmt und sich in wasserhaltiges $CaSO_4 + 2H_2O$ zurückverwandelt. Wurde beim Brennen die Temperatur von 200° überschritten, so ist der Gips „todtgebrannt", d. h. er hat die Fähigkeit, mit Wasser zu erhärten, verloren; der todtgebrannte Gips wird „Annalin" genannt. — Ein guter Gips soll nach dem Arzneibuche, mit der Hälfte seines Gewichtes Wasser angerührt, einen innerhalb 5 Minuten erhärtenden Brei geben. Die Anwendung des Gipses zu Verbänden und zu Abgüssen ist auf die erwähnte Eigenschaft zurückzuführen. Er muss, falls er seine erhärtenden Eigenschaften behalten soll, in gut verschlossenen Gefässen und an trockenen Orten aufbewahrt werden. Anwendung nur zu Verbänden, eventuell in Form der sog. Gipsbinden.

Calciumnitrat, $Ca(NO_3)_2$, *Calcium nitricum*, Kalksalpeter, salpetersaures Calcium, wittert in Aborten und Viehställen häufig als Mauersalpeter aus den Wänden aus. Künstlich kann es erhalten werden durch Sättigung von Calciumcarbonat mit Salpetersäure. Es krystallisirt mit $4H_2O$ in durchsichtigen, zerfliesslichen Prismen und ist in Wasser und in Alkohol löslich.

Calciumphosphat, *Calcium phosphoricum*. Von den verschiedenen, von der Orthophosphorsäure sich ableitenden Calciumsalzen (s. Phosphorsäure S. 115) hat das Arzneibuch unter diesem Namen das secundäre oder Dicalciumorthophosphat $CaHPO_4 + 2H_2O$ recipirt. Behufs der Darstellung dieses Präparates muss man sich genau an die Vorschrift des Arzneibuches halten, da man sonst leicht ein Gemenge verschiedener Calciumphosphate bekommen kann.

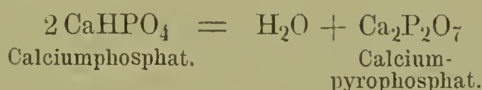
Darstellung. Eine durch Auflösen von 20 Th. Marmor in Salzsäure gewonnene eisenfreie Chlorcalciumlösung wird mit 1 Th. Phosphorsäure angesäuert und mit 61 Th. krystall. Natriumphosphat ($Na_2HPO_4 + 12H_2O$) gefällt, der entstehende Niederschlag ausgewaschen und getrocknet:


$$Ca\boxed{Cl_2 + Na_2}HPO_4 = 2NaCl + CaHPO_4$$

Calciumchlorid. Dinatriumphosphat. Natriumchlorid. Dicalciumphosphat.

Das Calciumphosphat bildet ein weisses, lockeres, krystallinisches Pulver, welches in Wasser unlöslich ist; dagegen löst es sich leicht und ohne Aufbrausen in Säuren, z. B. in heisser Essigsäure, in Salzsäure und Salpetersäure.

Die salpetersaure 5procentige Lösung des Calciumphosphates soll mit Silbernitrat versetzt zunächst klar bleiben; wird nun aber die vorhandene Salpetersäure durch Zusatz von Ammoniak vorsichtig neutralisirt, so soll ein gelber Niederschlag von phosphorsaurem Silber entstehen. — Versetzt man die salpetersaure Lösung mit so viel Natriumacetat, dass die Flüssigkeit deutlich nach Essigsäure riecht, so soll sich auf Zusatz von Ammoniumoxalat ein reichlicher weisser Niederschlag von Calciumoxalat bilden. — Wird das trockne Calciumphosphat mit Silbernitratlösung befeuchtet, so soll es sich (durch Bildung von Silberphosphat) gelb färben. Diese Färbung tritt nicht ein, wenn es vorher längere Zeit auf dem Platinblech geglüht worden war. In diesem Falle ist es nämlich in Calciumpyrophosphat übergegangen



$$2\,CaHPO_4 = H_2O + Ca_2P_2O_7$$

Calciumphosphat. Calcium-pyrophosphat.

und letzteres setzt sich mit dem Silbernitrat zu weissem Silberpyrophosphat um.

Prüfung. Man erkennt: kohlensauren Kalk an dem Aufbrausen mit Säure, Chloride in der salpetersauren Lösung an der Trübung mit Silbernitrat, Schwefelsäure in dem mit Essigsäure angesäuerten Auszuge durch Niederschlag mit Baryumnitrat. Arsen an der beim Schütteln mit Zinnchlorür entstehenden Braunfärbung.

Anwendung. Für die Ernährung des Knochensystems und des Gesammtorganismus wichtiges Präparat, bei verschiedenen Knochenkrankheiten (Rhachitis) angewendet.

Calciumcarbonat, $CaCO_3$, kohlensaurer Kalk, kommt in der Natur vor als Doppelspath, Kalkspath, Arragonit, Marmor, Kreide, Muschelkalk (Austernschalen und Korallen) und gewöhnlicher Kalkstein. Der Doppelspath ist, wenn er ungefärbt ist, im Allgemeinen als chemisch reines Calciumcarbonat anzusehen; der am wenigsten reine von den angeführten Körpern ist der Kalkstein.

Das Arzneibuch hat unter dem Namen Calcium carbonicum praecipitatum ein künstliches, durch Fällen einer Kalksalzlösung (Chlorcalcium) mit kohlensaurem Natron zu erhaltendes Präparat aufgenommen.

Calcium carbonicum praecipitatum. Man fällt eine klare und erwärmte eisenfreie Chlorcalciumlösung mit einer Lösung von Natriumcarbonat, bis eine

schwach alkalische Reaction eintritt. Nach dem Absetzen des kohlensauren Calciums wird die überstehende Flüssigkeit abgehoben und der Niederschlag so lange durch Decanthiren gewaschen, bis eine in Salpetersäure gelöste Probe mit Silbernitrat keine Trübung mehr giebt, bis also alle Chloride so ziemlich entfernt sind. Nun sammelt man den Niederschlag auf einem leinenen Colatorium, lässt das Wasser gut ablaufen, presst den Rückstand ab und trocknet ihn bei gelinder Wärme.

Das Calciumcarbonat bildet ein weisses, aus kleinen microscopischen Krystallen (bei 300—400facher Vergrösserung erkennbar) bestehendes Pulver. In Wasser ist es fast unlöslich — 1 Th. braucht 20,000—30,000 Th. kaltes Wasser zur Lösung —, viel leichter löst es sich dagegen unter Bildung von Calciumbicarbonat in kohlensäurehaltigem Wasser auf; es ist dies der Grund, weshalb unsere Brunnen- und Quellwässer oft relativ viel Calciumcarbonat gelöst enthalten.

Calciumcarbonat löst sich in Essigsäure unter Aufbrausen (Entweichen von Kohlensäure). In der so erhaltenen Lösung erzeugt Ammoniumoxalat einen weissen Niederschlag von Calciumoxalat $Ca(C_2O_4)_2$.

Prüfung. Man erkennt: Natriumcarbonat daran, dass Wasser, welches mit Calciumcarbonat durchschüttelt wurde, nach dem Filtriren alkalisch reagirt und beim Verdampfen einen feuerbeständigen Rückstand hinterlässt; — in der essigsauren Lösung ferner Schwefelsäure durch eine auf Zusatz von Barymnitrat, Chlor durch eine auf Zusatz von Silbernitrat entstehende Trübung (Spuren von Chlor sind zulässig). Thonerdesalze durch Trübung beim Versetzen mit Ammoniakflüssigkeit; Eisen durch Blaufärbung, Kupfer durch Rothfärbung nach Zusatz von Kaliumferrocyanidlösung.

Anwendung. Calciumcarbonat wirkt säurebindend. Man giebt es innerlich, um dem Organismus Kalk zuzuführen z. B. bei Knochenerkrankungen, um Verkalken der Tuberkeln zu befördern. Trinkwasser enthält gewöhnlich genügende Mengen Calciumbicarbonat, um den Kalkbedarf des Organismus zu decken. Aeusserlich sehr viel zu Zahnpulvern.

Als Calciumcarbonat hat das Arzneibuch unter den Reagentien ein völlig chlorfreies Präparat aufgenommen, welches zur Prüfung der Benzoësäure dient.

Reactionen auf Calciumverbindungen.

Alle Calciumverbindungen färben, auf Platindraht in eine nicht leuchtende Flamme gebracht, dieselbe gelbroth.

Die löslichen Calciumverbindungen geben in concentrirten Lösungen, mit Schwefelsäure oder schwefelsauren Salzen versetzt,

einen weissen Niederschlag von Calciumsulfat $CaSO_4$, der in conc. Salzsäure löslich ist.

Die löslichen Calciumverbindungen geben ferner in ammoniakalischer Lösung mit Oxalsäure (oder oxalsaurem Ammon) einen weissen Niederschlag von Calciumoxalat CaC_2O_4, der in Essigsäure unlöslich ist, sich dagegen in Salzsäure oder Salpetersäure löst.

Strontium.

Sr = 87,2.

Das Strontium kommt in der Natur vorzugsweise als Strontianit (Strontiumcarbonat $SrCO_3$) und als Cölestin (Strontiumsulfat $SrSO_4$) vor. Seine Verbindungen sind denen des Calciums sehr ähnlich.

Das metallische Strontium wird durch Elektrolyse des Strontiumchlorids erhalten und bildet ein gelbes Metall, welches von Sauerstoff leicht oxydirt wird und Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt. Es wird daher unter Petroleum aufbewahrt. Sein spec. Gewicht ist = 2,5.

Von den Verbindungen des Strontiums, welche sich sämmtlich von dem Oxyd SrO ableiten, seien hier erwähnt:

Strontiumoxyd, SrO, Aetzstrontian, wird durch Glühen von Strontiumcarbonat, noch leichter durch Glühen von Strontiumnitrat erhalten. Mit Wasser verbindet es sich zu Strontiumhydroxyd $Sr(OH)_2$, welches in Wasser leichter löslich ist als das entsprechende Calciumhydroxyd, aber schwieriger als das Baryumhydroxyd $Ba(OH)_2$. Das Oxyd und das Hydroxyd finden gegenwärtig ausgedehnte Verwendung in der Rübenzuckerfabrikation zur Gewinnung des krystallisirbaren Zuckers aus der Melasse.

Strontiumchlorid, $SrCl_2$, *Strontianum chloratum*, Chlorstrontian, wird durch Auflösen von Strontiumcarbonat in Salzsäure erhalten, krystallisirt aus Wasser mit 6 Mol. Krystallwasser und ist in Wasser und in Alkohol löslich.

Strontiumsulfat, $SrSO_4$, *Strontianum sulfuricum*, schwefelsaures Strontian, kommt natürlich als Cölestin vor und kann künstlich durch Fällen eines löslichen Strontiumsalzes mit Schwefelsäure erhalten werden. Es ist bedeutend unlöslicher in Wasser als das entsprechende Calciumsulfat (1 Th. braucht 7000 Th. Wasser zur

Lösung), aber leichter löslich als Baryumsulfat, und wird von conc. Salzsäure nicht gelöst.

Strontiumnitrat, $Sr(NO_3)_2$, *Strontianum nitricum,* salpetersaures Strontian, wird durch Auflösen des Strontiancarbonates in Salpetersäure dargestellt. Es krystallisirt wasserfrei, ist in Wasser leicht löslich, in Alkohol unlöslich. Mit brennbaren Körpern gemischt und entzündet giebt es prächtig rothe Flammenfärbung und wird daher in der Feuerwerkerei vielfach angewendet.

Strontiumcarbonat, $SrCO_3$, *Strontianum carbonicum,* kommt namentlich in Westphalen als Strontianit natürlich vor und wird aus Strontiansalzlösungen durch Natriumcarbonat gefällt. Es ist ein weisses Pulver, das ähnliche Eigenschaften besitzt wie das Calciumcarbonat, doch ist es in kohlensäurehaltigem Wasser weniger löslich als dieses.

Strontiumsalze sind giftig, arzneiliche Verwendung finden sie nicht. Bei Vergiftungen dienen *Natr. sulfuric.* oder *Magnesia sulfurica* als Gegenmittel.

Reactionen auf Strontiumverbindungen.

Alle Strontiumverbindungen färben die nicht leuchtende Flamme purpurroth. Die löslichen Salze des Strontiums geben mit Schwefelsäure oder deren Salzen einen weissen unlöslichen Niederschlag von Strontiumsulfat $SrSO_4$.

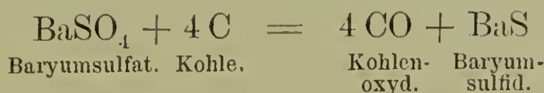
Baryum.

Ba = 136,8.

Das Baryum kommt in der Natur namentlich als Witherit $BaCO_3$ und als Schwerspath $BaSO_4$ vor. Der Name „Baryum", von βαρύς „schwer" herstammend, wurde diesem Element ertheilt, weil alle seine Verbindungen sich durch ein hohes specifisches Gewicht characterisiren.

Die Salze des Baryums werden entweder aus dem in Säuren leicht löslichen Witherit oder aus dem Schwerspath dargestellt. Letzterer ist eine in Wasser und in allen Säuren so gut wie unlösliche Verbindung, die als solche nur wenig reactionsfähig ist. Um aus

dem Schwerspath lösliche Salze darzustellen, verwandelt man ihn durch Glühen mit Kohle in das leicht lösliche Baryumsulfid BaS,



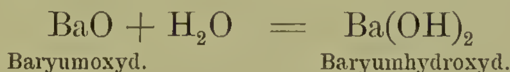
$$BaSO_4 + 4\,C \quad = \quad 4\,CO + BaS$$

Baryumsulfat. Kohle. Kohlenoxyd. Baryumsulfid.

welches sich mit allen Säuren leicht umsetzt.

Das metallische Baryum kann durch Elektrolyse des Baryumchlorides erhalten werden. Es ist ein hellgelbes Metall, welches an der Luft sehr leicht oxydirt wird und Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt. Sein spec. Gewicht ist = 3,4.

Baryumoxyd, BaO, *Baryum oxydatum*, wird durch Glühen von Baryumnitrat erhalten. Beim Erhitzen in einem Strom von Sauerstoff oder Luft verwandelt es sich in Baryumhyperoxyd BaO_2, welches bei höherer Temperatur wieder Sauerstoff abgiebt. Auf dieses Verhalten gründet sich eine technische Darstellungsmethode des Sauerstoffs. Mit Wasser bildet das Baryumoxyd unter starker Erwärmung Baryumhydroxyd $Ba(OH)_2$.

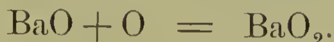


$$BaO + H_2O \quad = \quad Ba(OH)_2$$

Baryumoxyd. Baryumhydroxyd.

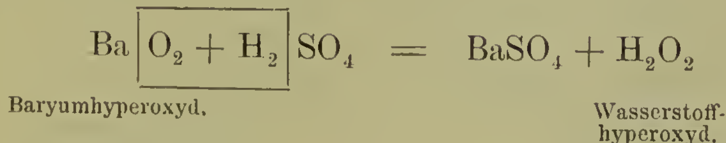
Baryumhydroxyd, $Ba(OH)_2$, *Baryum hydricum, Baryta hydrica*, krystallisirt aus wässriger Lösung mit $8\,H_2O$ in Blättern. In Wasser ist dieser Körper, abweichend von der entsprechenden Verbindung des Calciums, relativ leicht löslich, er löst sich schon in 20 Th. Wasser gewöhnlicher Temperatur oder in 3 Th. siedendem Wasser. Eine wässrige Lösung des Baryumhydroxydes heisst Barytwasser und hat ähnlich wie Natron- und Kalilauge stark basische Eigenschaften.

Baryumhyperoxyd, BaO_2, **Baryumsuperoxyd**, *Baryum hyperoxydatum*, wird durch Erhitzen von Baryumoxyd in einem Strom von Sauerstoff oder Luft erhalten.



$$BaO + O \quad = \quad BaO_2.$$

Es ist ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver, welches sich mit verdünnten Säuren unter Bildung von Wasserstoffhyperoxyd umsetzt.



$$Ba\boxed{O_2 + H_2}SO_4 \quad = \quad BaSO_4 + H_2O_2$$

Baryumhyperoxyd. Wasserstoffhyperoxyd.

Baryumchlorid, $BaCl_2$, *Baryum chloratum*, Chlorbaryum, wird durch Auflösen von Baryumcarbonat in Salzsäure erhalten und krystallisirt mit 2 Mol. H_2O. In Alkohol ist es unlöslich. In Wasser ist es leicht löslich, fällt aber aus conc. wässriger Lösung auf Zusatz von viel Salzsäure wieder aus. Anwendung meist als Reagens auf Schwefelsäure und deren Salze.

Baryumnitrat, $Ba(NO_3)_2$, *Baryum nitricum*, salpetersaures Baryum, wird durch Auflösen von Baryumcarbonat in Salpetersäure gewonnen. Es krystallisirt ohne Krystallwasser, ist in Wasser leicht löslich, in Alkohol unlöslich. Beim Glühen verwandelt es sich in Baryumoxyd



$$\underset{\text{Baryumnitrat.}}{Ba(NO_3)_2} = 2\,NO_2 + O + \underset{\text{Baryumoxyd.}}{BaO}$$

Hauptanwendung als Reagens auf Schwefelsäure und deren Salze und in der Feuerwerkerei zur Erzeugung grüner Flammen.

Baryumsulfat, $BaSO_4$, *Baryum sulfuricum*, schwefelsaures Baryum. Kommt natürlich als Schwerspath vor und wird künstlich durch Fällen einer löslichen Baryumverbindung mit Schwefelsäure erhalten, z. B.



$$\underset{\text{Chlorbaryum.}}{Ba\boxed{Cl_2 + H_2}SO_4} = 2\,HCl + \underset{\text{Baryumsulfat.}}{BaSO_4}$$

Es ist ein zartes weisses Pulver, das in Wasser und Säuren so gut wie unlöslich ist (1 Th. $BaSO_4$ erfordert zur Lösung 400,000 Th. H_2O). Das durch Fällung künstlich gewonnene Baryumsulfat dient unter dem Namen „Permanentweiss" als Anstrichfarbe. Es besitzt zwar nicht die Deckkraft des Bleiweisses, hat aber vor diesem die Vorzüge, durch Schwefelwasserstoff nicht geschwärzt zu werden und relativ ungiftig zu sein.

Baryumcarbonat, $BaCO_3$, *Baryum carbonicum*, kommt natürlich als Witherit vor und kann künstlich durch Fällen eines löslichen Baryumsalzes mit kohlensauren Alkalien erhalten werden, z. B.



$$\underset{\text{Baryumchlorid.}}{Ba\boxed{Cl_2 + Na_2}CO_3} = 2\,NaCl + \underset{\text{Baryumcarbonat.}}{BaCO_3}$$

Es ist ein weisses amorphes Pulver, das in Wasser unlöslich ist, sich aber in verdünnten Säuren mit Leichtigkeit auflöst. Beim Glühen bleibt es ziemlich unverändert und unterscheidet sich dadurch vom Calciumcarbonat, welches beim Glühen leicht in Calciumoxyd sich verwandelt.

Alle in Wasser und in verdünnten Säuren löslichen Baryumsalze sind stark giftig. Der Tod erfolgt durch Herzlähmung. Baryumsulfat ist verhältnissmässig wenig giftig. Als Gegenmittel dienen *Natr. sulfuric.* oder *Magnesium sulfuricum.* Arzneiliche Verwendung finden Baryumsalze nicht mehr.

Reactionen auf Baryumverbindungen.

Alle Baryumverbindungen färben die nichtleuchtende Flamme grün.

Die löslichen Baryumsalze geben mit Schwefelsäure oder schwefelsauren Salzen schon in sehr grosser Verdünnung einen weissen, in Wasser, Säuren und Basen unlöslichen Niederschlag von Baryumsulfat $BaSO_4$. Dasselbe unterscheidet sich vom Bleisulfat dadurch, dass es in Natronlauge und basisch-weinsaurem Ammon unlöslich ist und durch Schwefelwasserstoff nicht dunkel gefärbt wird.

Magnesium.

Mg = 24.

Das Magnesium ist in der Natur sehr verbreitet und findet sich z. B. als Magnesit $MgCO_3$, im Dolomit $MgCO_3 . CaCO_3$, im Carnallit $MgCl_2 . KCl + 6\,H_2O$. — An Kieselsäure gebunden bildet es zum Theil recht geschätzte Mineralien, wie Asbest, Talkstein, Meerschaum, Serpentin. Auch im Pflanzen- und Thierreich ist das Vorkommen von Magnesiumverbindungen beobachtet worden. Getreidekörner und Knochen enthalten kleine Mengen von Magnesiumphosphat und aus Urin scheiden sich bisweilen Krystalle von Ammonium-Magnesiumphosphat in „Sargdeckelform“ ab.

Das metallische Magnesium wird durch Erhitzen von trockenem Chlormagnesium mit metallischem Natrium gewonnen.



$$Mg\,\boxed{Cl_2 + Na_2} = 2\,NaCl + Mg.$$

Magnesiumchlorid.

Wird die erkaltete Schmelze mit Wasser ausgezogen, so geht das gebildete Chlornatrium in Lösung, während das Magnesium zurückbleibt und durch Destillation gereinigt werden kann.

Es ist ein silberweisses, glänzendes Metall, welches in der Wärme zu Draht gepresst und in Bandform ausgewalzt werden kann. Sein spec. Gew. ist = 1,75. An der Luft oxydirt sich das Magnesium bei gewöhnlicher Temperatur fast gar nicht. Wasser zersetzt es erst bei der Siedehitze und auch dann mit wenig Energie. Entzündet verbrennt es mit äusserst glänzendem, intensivem weissem Licht zu Magnesiumoxyd MgO. Das Magnesiumlicht ist besonders reich an chemisch wirksamen Strahlen und wird daher unter besonderen Verhältnissen, z. B. in der Augenheilkunde, in Bergwerken, als Lichtquelle zum Photographiren (Momentbilder) benutzt.

In verdünnten Säuren löst sich das Magnesium unter Wasserstoffentwickelung leicht auf; auch zersetzt es das Wasser in der Siedehitze unter Entwickelung von Wasserstoff und Bildung von Magnesiumhydroxyd:



$$Mg + 2\,H_2O = Mg(OH)_2 + H_2.$$

Das Magnesium bildet nur eine Reihe von Salzen, welche sich sämmtlich vom Magnesiumoxyd MgO ableiten.

Magnesiumoxyd, MgO, *Magnesia usta*, gebrannte Magnesia, Bittererde. Die Darstellung geschieht auf sehr einfache Weise durch Glühen der basisch kohlensauren Magnesia (Magnesium carbonicum). Die letztere, welche durchschnittlich die Zusammensetzung $4\,MgCO_3 + Mg(OH)_2 + 4\,H_2O$ hat, zerfällt beim Glühen nach folgender Gleichung:



$$4\,MgCO_3 + Mg(OH)_2 + 4\,H_2O = 4\,CO_2 + 5\,H_2O + 5\,MgO.$$

Die so dargestellte Magnesia usta ist die sog. „leichte". In England namentlich ist ein specifisch schwereres, derberes Präparat gebräuchlich, welches durch Glühen eines compacten Magnesiumsubcarbonates (s. unten) erhalten wird.

Die gebrannte Magnesia des Arzneibuches bildet ein leichtes weisses Pulver, welches in Wasser annähernd unlöslich ist. Trotzdem besitzt sie bitteren Geschmack und färbt feuchtes rothes Lackmuspapier blau. — Sie nimmt aus der Luft begierig Kohlensäure und Feuchtigkeit auf und verwandelt sich allmählig wieder in basisch kohlensaures Magnesium. Mit Wasser verbindet sie sich

zu Magnesiumhydroxyd $Mg(OH)_2$. Diese Eigenschaften machen es nothwendig, der Aufbewahrung dieses Präparates möglichste Sorgfalt zuzuwenden.

In Säuren löst sich die gebrannte Magnesia ohne Aufbrausen; diese Lösungen, mit einer genügenden Menge Ammoniumchlorid versetzt, bleiben klar, wenn man Ammoniakflüssigkeit im Ueberschuss zusetzt. In einer solchen klaren ammoniakalischen Lösung erzeugt Natriumphosphat einen weissen Niederschlag von Ammoniummagnesiumphosphat $PO_4Mg \cdot NH_4$.

Prüfung. Man erkennt: Im wässrigen Auszuge: Natriumcarbonat daran, dass derselbe stark alkalisch reagirt und beim Verdampfen wägbaren Rückstand hinterlässt; Calciumsalze durch einen Niederschlag auf Zusatz von Ammoniumoxalat. In der salzsauren Lösung: Metalle durch Schwefelwasserstoff (dunkler N. = Kupfer, Blei), Eisen durch Blaufärbung mit Kaliumferrocyanid.

Anwendung. Als säureabstumpfendes und schwach abführendes Mittel namentlich bei Kindern, ferner als Antidot bei Vergiftungen mit Mineralsäuren, auch bei Arsenvergiftungen.

Magnesiumhydroxyd, $Mg(OH)_2$, *Magnesium hydricum,* wird aus Magnesiumsalzlösungen durch Kali- oder Natronhydrat, auch durch Ammoniak als weisse Gallerte gefällt, welche bei 100° getrocknet ein weisses Pulver bildet. In Wasser ist es so gut wie unlöslich; sehr wichtig ist seine Eigenschaft, durch Ammoniaksalze (Ammoniumchlorid) vollkommen gelöst zu werden.

Die Pharm. germ. II. hatte unter dem Namen *Magnesium hydricum pultiforme* mit Wasser zu einem Brei angeriebenes Magnesiumhydroxyd unter die Reagentien aufgenommen. Sie liess es durch Fällen einer Magnesiumsulfatlösung mit Natronlauge und sorgfältiges Auswaschen des entstandenen Niederschlages mit Wasser darstellen. Dieses Reagens diente bei der volumetrischen Bestimmung der Blausäure im Bittermandelwasser mittelst Silbernitrates (und Chromsäure als Indicator), um die vorhandene Blausäure in Magnesiumcyanid umzuwandeln.

Magnesiumchlorid, $MgCl_2$, *Magnesium chloratum*, Chlormagnesium, ist in geringen Mengen fast in allen Quellwässern enthalten, ein regelmässiger Bestandtheil des Meerwassers und vieler Bitterwässer. In grossen Mengen kommt es vor im Carnallit (bei Stassfurt) $MgCl_2 \cdot KCl + 6 H_2O$. Kleine Mengen werden zweck-

mässig dargestellt durch Auflösen von basischem Magnesiumcarbonat in Salzsäure. Beim Verdampfen der wässrigen Lösung krystallisirt das Magnesiumchlorid mit 6 Mol. H_2O. Dieses wasserhaltige Salz ist ausserordentlich zerfliesslich. — In neuester Zeit wird in Stassfurt das Magnesiumchlorid zur Darstellung von Magnesiumoxyd benutzt. Man erhält letzteres, wenn man das Magnesiumchlorid in der Glühhitze der Einwirkung überhitzter Wasserdämpfe aussetzt.



$$Mg\boxed{Cl_2 + H_2}O = MgO + 2\,HCl.$$

Magnesiumbromid, $MgBr_2$, und **Magnesiumjodid**, MgJ_2, im Meerwasser und in manchen Soolquellen enthalten, sind dem Vorigen ganz ähnlich, haben aber für uns nur geringeres Interesse.

Magnesiumsulfat, $MgSO_4$, *Magnesium sulfuricum*, Bittersalz, ist im Meerwasser und in verschiedenen natürlichen Mineralquellen — den sog. Bitterwässern, z. B. in denen von Ofen, Friedrichshall, Püllna und Saidschütz — enthalten; ferner kommt es in grösseren Ablagerungen bei Stassfurt als Kieserit $MgSO_4 + H_2O$ vor. — Aus wässrigen Lösungen krystallisirt es bei gewöhnlicher Temperatur in Prismen mit 7 Mol. H_2O. Dieses krystallisirte wasserhaltige Magnesiumsulfat ist von dem Arzneibuche unter dem obigen Namen recipirt worden. Seine Gewinnung erfolgt auf verschiedene Weise. So erhält man es aus den natürlichen Bitterwässern durch Abdampfen derselben oder durch Behandeln von Dolomit $MgCO_3 . CaCO_3$ mit Schwefelsäure, wobei der Kalk als unlösliches Calciumsulfat (Gips) sich abscheidet.

Recht erhebliche Quantitäten werden auch als Nebenproduct von solchen Mineralwasserfabriken gewonnen, welche ihren Bedarf an Kohlensäure durch Zersetzen von Magnesit $MgCO_3$ mit Schwefelsäure darstellen. Der in den „Entwickelungsgefässen" hinterbleibende Rückstand ist an schwefelsaurer Magnesia sehr reich. Um das Salz in reinem Zustande zu erhalten, behandelt man ihn, um vorhandene Eisenoxydulverbindungen in Eisenoxyd überzuführen, zunächst mit Chlorgas und setzt dann unter Erhitzen so lange frisch gefälltes Magnesiumhydroxyd zu, bis alle Eisensalze in Form von Eisenhydroxyd ausgefällt sind. Man lässt nun absetzen, filtrirt, säuert schwach mit Schwefelsäure an und dampft bis zum Salzhäutchen ein. Um recht kleine Krystalle zu erhalten, stört man während des Erkaltens die Krystallisation durch öfteres Umrühren. Die erhaltenen Krystallnadeln werden auf einem leinenen Colatorium gesammelt, mit etwas destillirtem Wasser nachgewaschen.

scharf abgepresst und schliesslich bei Lufttemperatur auf einer Filtrirpapierunterlage getrocknet.

Gegenwärtig werden aber wohl die grössten Quantitäten aus dem bei Stassfurt vorkommenden Kieserit $MgSO_4 + H_2O$ gewonnen.

Die Reindarstellung geschieht in der gleichen Weise, wie oben bei der Verarbeitung der Rückstände der Mineralwasserfabrikation geschildert wurde.

Das Magnesiumsulfat bildet, wenn es durch langsame Krystallisation erhalten wurde, grosse durchsichtige Prismen; im Handel kommt es aber meist in Form kleiner Nädelchen vor (weil es so leichter rein zu erhalten ist), welche bei gestörter Krystallisation resultiren. 10 Th. des krystallisirten Salzes erfordern zur Lösung 8 Th. Wasser von gewöhnlicher Temperatur oder 1,5 Th. siedenden Wassers. Die wässrige Lösung schmeckt salzig bitter und reagirt neutral. Es unterscheidet sich das Magnesiumsulfat hierdurch characteristisch von dem sauer reagirenden Zinksulfat, mit dem es sonst die grösste Aehnlichkeit hat. Beim Erwärmen schmilzt das krystallisirte Magnesiumsulfat und verliert allmählig 6 Mol. Wasser, indem es dabei in ein weisses trockenes Pulver zerfällt. Ein Mol. Wasser aber wird hartnäckig festgehalten und erst oberhalb 200° C. abgegeben. Dieses letzte Mol. Wasser wird zum Unterschiede von den 6 anderen, welche schon unterhalb 100° C. verdampfen, das Constitutionswasser genannt.

Die mit einem Ueberschuss von Chlorammonium und etwas Ammoniak versetzte wässrige Lösung giebt auf Zusatz von Natriumphosphat einen weissen krystallinischen Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniakmagnesia. Auf Zusatz von Baryumnitrat zur wässrigen Lösung bildet sich ein weisser, in Säuren unlöslicher Niederschlag von Baryumsulfat. Beide Reactionen sind Identitätsreactionen. Die erste zeigt an, dass eine Magnesiumverbindung, die zweite, dass ein schwefelsaures Salz vorliegt.

Prüfung. Man erkennt: Natriumsalze: an der gelben Flammenfärbung; Arsen an der Braunfärbung mit Zinnchlorür; freie Schwefelsäure, Zinksulfat, Oxalsäure (letztere als Verwechslungen): an der sauren Reaction: Metalle durch Fällung mit Schwefelwasserstoffwasser (Kupfer, Blei = schwarzer N., Zink = weisser N.); Chlor durch Trübung mit Silbernitrat; Kupfer durch Rothfärbung, Eisen durch Blaufärbung auf Zusatz von Ferrocyankalium.

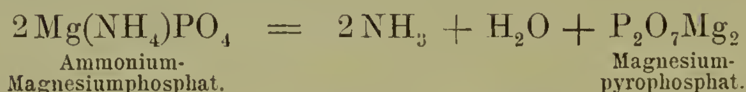
Das Arzneibuch hat unter dem Namen *Magnesium sulfuricum sicc.*, entwässertes Magnesiumsulfat, ein vom Krystallwasser zum Theil befreites Magnesiumsulfat recipirt. Es lässt dasselbe in der Weise bereiten, dass 100 Th. krystallisirten Magnesiumsulfates (welches 51,22 % H_2O enthält) auf dem Wasserbade unter Um-

rühren so lange erhitzt werden, bis 35—37 Th. Wasser verdampft sind. Das erhaltene weisse Pulver wird hierauf durch ein Sieb geschlagen und, weil es aus der Luft leicht Feuchtigkeit aufnimmt, sofort in gut verschlossenen Flaschen untergebracht. Die Wassermenge von 35—37 %, welche das Arzneibuch verdampfen lässt, entspricht etwa 5 Mol. H_2O; es enthält daher das Präparat annähernd noch 2 Mol. H_2O.

Der Arzt beachte, dass der Apotheker in Pulvermischungen stets *Magnesium sulfuricum sicc.* zu verwenden hat, wenn auch blos *Magnesium sulfuricum* verordnet wurde.

Anwendung. Das krystallisirte sowohl, wie das trockene Magnesiumsulfat bewirken wässrige Entleerungen und werden als Abführmittel (auch in Form von Bitterwässern) viel benutzt.

Ammonium-Magnesiumphosphat, $Mg(NH_4)PO_4$, phosphorsaure Ammoniakmagnesia, scheidet sich häufig aus Harn aus, welcher der ammoniakalischen Gährung unterliegt, und wird durch Versetzen von Magnesiumsalzlösungen bei Gegenwart von Ammoniumsalzen (NH_4Cl) und freiem Ammoniak mit Natriumphosphat erhalten. Es hat die Zusammensetzung $Mg(NH_4)PO_4 + 6H_2O$ und ist ein weisses krystallinisches Pulver, welches in ammoniakhaltigem Wasser nahezu unlöslich ist, sich dagegen in allen verdünnten Säuren leicht löst. Die ausgebildeten Krystalle besitzen die sog. Sargdeckelform. Es ist namentlich für die Erkennung der Magnesiumverbindungen sehr wichtig; durch Glühen geht es in Magnesiumpyrophosphat $P_2O_7Mg_2$ über.



$$2Mg(NH_4)PO_4 = 2NH_3 + H_2O + P_2O_7Mg_2$$

Ammonium-Magnesiumphosphat. — Magnesium-pyrophosphat.

Neutrales Magnesiumcarbonat, $MgCO_3$, kommt in der Natur als Magnesit vor. Letzteres Mineral wird besonders von Mineralwasserfabriken zur Erzeugung von Kohlensäure benutzt. Künstlich kann man das neutrale Magnesiumcarbonat erhalten durch Krystallisation von basischem Magnesiumcarbonat aus kohlensäurehaltigem Wasser. Es bildet farblose durchsichtige Krystalle, die schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht CO_2 abgeben, undurchsichtig werden und in basisches Magnesiumcarbonat übergehen.

Viel wichtiger als das neutrale Salz ist für den Mediciner

das basische Magnesiumcarbonat, welches in dem Arzneibuche unter dem Namen Magnesium carbonicum aufgenommen ist.

Magnesium carbonicum, basisch-kohlensaure Magnesia, Magnesiumcarbonat.

Darstellung. Man fällt eine auf 50° C. erwärmte Lösung von Magnesiumsulfat durch eine Lösung von Natriumcarbonat. Unter Entweichen von Kohlensäure entsteht ein weisser Niederschlag von basischem Magnesiumcarbonat, welchen man auswäscht und trocknet. Im Handel kommt das basische Magnesiumcarbonat meist in Form ziegelsteingrosser Stücke vor, welche als *Magnesia carbonica levis* bezeichnet werden. — Ausser dieser Modification giebt es noch eine andere, specifisch weit schwerere Sorte, welche namentlich in England gebräuchlich ist. Man erhält sie, indem man heisse Lösungen von 100 Th. Magnesiumsulfat und 120 Th. Natriumcarbonat miteinander mischt, zur Trockne dampft und den Rückstand mit Wasser auszieht.

Durch Glühen dieses specifisch schwereren basischen Magnesiumcarbonates erhält man die schwere oder englische Magnesia usta, während das leichtere deutsche Präparat die lockere Magnesia usta liefert.

Das basische Magnesiumcarbonat ist in Wasser so gut wie unlöslich. Durch verdünnte Säuren wird es sehr leicht gelöst unter Entwickelung von Kohlensäureanhydrid und Bildung der betreffenden Magnesiumsalze. In chemischer Beziehung wird es, wie der Name besagt, als basisches Salz aufgefasst. Indessen ist seine Zusammensetzung keine sich gleich bleibende, vielmehr enthält es stets wechselnde Mengen von neutralem Magnesiumcarbonat und Magnesiumhydroxyd. Von Einfluss auf seine chemische Zusammensetzung und auch auf seine physikalischen Eigenschaften ist besonders die Temperatur und die Concentration der bei der Darstellung verwendeten Lösungen. Concentrirte und sehr heisse Lösungen geben ein dichteres, an kohlensaurem Salz ärmeres, verdünnte Lösungen von mittlerer Temperatur ein mehr lockeres, an kohlensaurem Salz reicheres Präparat. Unter den vorstehend angegebenen Bedingungen bereitet, wird es im Durchschnitt die Zusammensetzung $4\,MgCO_3 . Mg(OH)_2 + 4\,H_2O$ haben.

Prüfung. Man erkennt: Natriumcarbonat daran, dass der wässrige Auszug alkalisch reagirt und beim Verdampfen einen wägbaren Rückstand hinterlässt. In der essigsauren Lösung: Metalle durch Schwefelwasserstoff (Kupfer, Blei = schwarzer N., Zink = weiser N.), Schwefelsäure durch weisse Trübung auf Zusatz von Baryumnitrat, Chloride durch Trübung auf Zusatz von Silbernitrat und Salpetersäure. In der salzsauren Lösung: Eisen durch Blaufärbung mit Ferrocyankalium.

Anwendung. Namentlich als Antacidum; bei Vergiftung mit Mineralsäuren, wegen der Kohlensäureentwickelung weniger geeignet als Magnesia usta.

Reactionen auf Magnesiumverbindungen.

Aus Magnesiumsalzlösungen fällen Kalihydrat, Natronhydrat und Ammoniak weisses, gallertartiges Magnesiumhydroxyd. Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Ammoniumcarbonat fällen basische Magnesiumcarbonate. Die Niederschläge sind in reinem Wasser unlöslich, lösen sich aber in einer hinreichenden Menge von Ammoniumsalzen (NH_4Cl). Bei Gegenwart letzterer bringen also die genannten Reagentien einen Niederschlag überhaupt nicht hervor.

Dagegen erzeugen phosphorsaure Salze in einer solchen, freies Ammoniak und Chlorammonium enthaltenden Magnesiumlösung einen weissen Niederschlag von Ammonium-Magnesiumphosphat, der in Säuren leicht löslich ist. — Zur Ausführung der Reaction verfährt man am besten folgendermassen. Man setzt der zu prüfenden Flüssigkeit Ammoniak zu, bis sie deutlich danach riecht, löst den entstandenen Niederschlag durch Zusatz einer genügenden Menge von Ammoniumchlorid, und fügt nun der klaren, eventuell filtrirten Lösung Natriumphosphat hinzu. Ein nach einiger Zeit entstehender weisser, krystallinischer Niederschlag zeigt die Anwesenheit einer Magnesiumverbindung an.

Zink.

$Zn = 65.$

Das Zink kommt hauptsächlich als Zinkcarbonat $ZnCO_3$ (Galmei oder Lapis calaminaris) und als Zinkblende ZnS vor. Wichtige Fundorte sind Schlesien, Westphalen, Belgien, Schweden, Sardinien.

Die Gewinnung aus den Erzen geschieht in der Weise, dass dieselben durch vorsichtiges Erhitzen (Rösten) bei Luftzutritt in Zinkoxyd übergeführt werden, welches dann, mit Kohle gemischt, der Destillation bei Weissgluth unterworfen wird. Hierbei entzieht die Kohle dem Zinkoxyd den Sauerstoff und vereinigt sich mit letzterem zu Kohlenoxyd.



$$ZnO + C = CO + Zn.$$

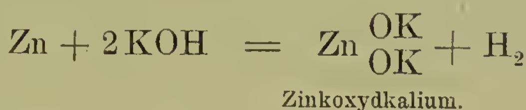
Das reducirte metallische Zink destillirt bei etwa 1050° C. über und wird in eisernen Vorlagen aufgefangen. — Cadmium, welches das Zink fast stets begleitet, verflüchtigt sich schon bei 860° C., ist also in den zuerst übergehenden Antheilen vorhanden und kann durch fractionirtes Auffangen vom Zink getrennt werden. Der combinirte Reductions- und Destillationsprocess geschieht nach dem sogenannten *belgischen* Verfahren aus relativ kleinen röhrenförmigen Retorten aus feuerfestem Thon, von denen 50—150 Stück zu einem Ofen vereinigt sind. Beim *schlesischen* Process benutzt man Muffeln, welche zu 30—40 in einem Gewölbofen stehen und von denen jede bis zu 2000 kg mit Kohle gemischtes Erz fasst.

Das Zink ist ein sprödes, bläulich weisses, krystallinisches Metall, welches bei etwa 400° C. schmilzt und bei 1050° C. destillirt. Sein spec. Gewicht ist = 7 bis 7,2. Von verdünnten Säuren, z. B. Schwefelsäure, Salzsäure, wird es leicht gelöst unter Entwickelung von Wasserstoff (aus saurer Quelle) und Bildung der betreffenden Zinksalze.



$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2.$$

Wie verdünnte Säuren wirken auch conc. wässrige Aetzalkalien



$$Zn + 2\,KOH = Zn\genfrac{}{}{0pt}{}{OK}{OK} + H_2$$

Zinkoxydkalium.

(Wasserstoff aus alkalischer Quelle). An der Luft erhitzt verbrennt es mit bläulich grüner Flamme zu Zinkoxyd. An trockener Luft ist es bei gewöhnlicher Temperatur beständig; bei Einwirkung von feuchter Luft wird es *nur oberflächlich* unter Bildung von basischem Zinkcarbonat verändert; auf Grund dieser werthvollen Eigenschaft, sich an der Luft nur wenig zu verändern, findet das Zink vielfache technische Anwendung, z. B. als Zinkblech zu Bedachungen, zum Guss von Statuen und architectonischen Verzierungen, ferner zum Verzinken von Eisenblech und Eisendraht. Endlich ist es ein Bestandtheil vieler wichtiger Legirungen, z. B. des *Messings* (3 Th. Kupfer, 1 Th. Zink), des *Tombacks* (6 Th. Kupfer, 1 Th. Zink), des *Argentans* (Kupfer, Zink, Nickel in wechselnden Verhältnissen) und des *unechten Blattgoldes* (5,5 Th. Kupfer, 1 Th. Zink).

In der Medicin dient das Zink zur Darstellung der Zinkpräparate und namentlich auch als Reagens, um Arsenbindungen

im sogen. *Marsh*'schen Apparat in Arsenwasserstoff überzuführen (s. S. 120). Für beide Zwecke ist es nicht nothwendig, ein absolut reines Zink zu verwenden. Namentlich zur Erzeugung von Wasserstoff ist ein solches, welches die gewöhnlichen Verunreinigungen in Spuren von Blei, Eisen, Zinn bestehend enthält, dem reinen sogar vorzuziehen, weil es eine kräftigere Wasserstoffentwickelung giebt als das letztere. Unbedingt nöthig aber ist es, dass das für diese Zwecke zur Verwendung gelangende Zink arsenfrei ist. Ein dieser Anforderung entsprechendes Material ist dasjenige, welches im Handel unter dem Namen Zinkdraht vorkommt. Letzterer ist stets arsenfrei, da schon eine ganz geringe Verunreinigung mit Arsen das Ausziehen des Zinks zu Draht unmöglich macht. — Im Falle man zur Entwickelung von Wasserstoff chemisch reines Zink benutzt, kann man diese durch Zusatz eines Tropfens Platinchlorid sehr beschleunigen. Das letztere wird hierbei zu metallischem Platin reducirt, welches nun mit dem Zink und der Säure zusammen wie ein galvanisches Element wasserzersetzend wirkt.

Die Untersuchung des Zinks auf einen etwaigen Arsengehalt geschieht in der Weise, dass man es im *Marsh*'schen Apparat mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure übergiesst und den entwickelten Wasserstoff, wie unter Arsenwasserstoff angegeben (S. 120), prüft. Die Reinigung von arsenhaltigem Zink erfolgt in der Technik durch Schmelzen mit kleinen Mengen Salpeter oder Magnesiumchlorid.

Das Zink bildet nur eine Reihe von Salzen; dieselben leiten sich sämmtlich vom Zinkoxyd ZnO her.

Zinkhydroxyd, $Zn(OH)_2$, wird durch Ausfällen wässriger Zinksalzlösungen mit Kali- oder Natronlauge oder Ammoniak als weisser Niederschlag erhalten, welcher im Ueberschuss der Fällungsmittel leicht löslich ist. Beim Erhitzen spaltet es sich in Zinkoxyd und Wasser $Zn(OH)_2 = H_2O + ZnO$.

Zinkoxyd, ZnO, *Zincum oxydatum.* Das im Handel unter dem Namen Zinkweiss oder Schneeweiss vorkommende Zinkoxyd, in dem Arzneibuche als *Zincum oxydatum crudum* aufgenommen, wird im Grossen in der Weise dargestellt, dass man Zink in Thonretorten bis zum Verdampfen erhitzt und die Dämpfe in Kammern treten lässt, durch welche ein starker Luftstrom streicht. Die Zinkdämpfe verbrennen mit dem Sauerstoff der Luft zu Zinkoxyd, welches von dem Luftstrom nach anderen Kammern fortgerissen

wird, in denen es sich absetzt. Man erhält es so als ein zartes weisses Pulver, welches vielfache Anwendung als weisse Anstrichfarbe gefunden und zum Theil das giftige Bleiweiss ersetzt hat. Die Alchemisten bezeichneten es auf Grund seiner physikalischen Eigenschaften und seiner Bildungsweise als *Lana philosophica, Nix alba, Nihilum album, Flores Zinci.*

Dieses Präparat dient ausschliesslich dem äusseren Gebrauch und darf niemals zu Medicamenten für inneren Gebrauch verwendet werden.

Ausser dem rohen Zinkoxyd enthält das Arzneibuch noch ein reines unter dem Namen Zincum oxydatum. Dasselbe wird in der Weise dargestellt, dass man aus einer Zinksulfatlösung durch Natriumcarbonat basisches Zinkcarbonat fällt, dieses durch Decantiren sorgfältig wäscht, bis das Waschwasser beim Verdampfen auf Platinblech keinen Rückstand mehr hinterlässt. Der abgepresste und getrocknete Niederschlag wird alsdann so lange geglüht, bis eine Probe mit verdünnten Säuren nicht mehr aufbraust.

Beim Glühen zeigt das Zinkoxyd (sowohl das reine wie das rohe) die Eigenthümlichkeit, dass es in heissem Zustande citronengelb gefärbt ist, beim Erkalten aber wieder weiss wird.

Prüfung des Zinc. oxydat. crud. Weisses Pulver, beim Erhitzen gelbe Färbung annehmend. In verdünnter Essigsäure ohne Aufbrausen (Zinkcarbonat) löslich; in der essigsauren Lösung entsteht durch Natronlauge zunächst ein Niederschlag, der sich im Ueberschuss von Natronlauge klar löst; Abscheidung brauner Flocken zeigt Eisen an. In der erkalteten essigsauren Lösung entstehe durch Kaliumjodid kein gelber Niederschlag von Bleijodid, sonst liegt Verwechslung oder Verunreinigung mit Bleiweiss vor.

Prüfung des Zinc. oxydatum pur. Verhalten beim Erhitzen und gegen Essigsäure wie vorher. Man erkennt im wässrigen Auszuge: Chloride durch Trübung mit Silbernitrat, Sulfate durch Trübung mit Baryumnitrat. In beiden Fällen ist mit Salpetersäure anzusäuern. Die essigsaure Lösung bleibe auf Zusatz von Ammoniak klar (braune Flocken = Eisen) und werde weder durch Ammoniumoxalat (Calciumsalze) noch durch Natriumphosphat (Magnesiumsalze) getrübt.

Anwendung. Aeusserlich wird meist das rohe Zinkoxyd als austrocknendes Mittel in Form von Salben (Ungt. Zinci) oder Streupulvern benützt. Innerlich wird nur das reine Zinkoxyd angewendet. Man schreibt demselben nach der Resorption eine beruhigende Wirkung zu.

Zinkchlorid, $ZnCl_2$, *Zincum chloratum*, Chlorzink. Kleine Mengen dieses Präparates erhält man sehr bequem und vortheilhaft durch Auflösen von reinem Zinkcarbonat oder Zinkoxyd in reiner

Salzsäure und Eindampfen der klaren Lösung. Im Grossen wird es aus metallischem Zink in nachstehender Weise dargestellt. — Metallisches Zink wird mit Salzsäure übergossen und die Reaction nöthigenfalls durch Erwärmen unterstützt, doch muss bis zu Ende ein kleiner Ueberschuss metallisches Zink verbleiben. Die erhaltene Lösung wird mit Wasser verdünnt und mit Chlorgas gesättigt, um alle Eisenoxydulverbindungen in Eisenoxydsalze überzuführen. Hierauf erhitzt man die Flüssigkeit bis nahe zum Sieden und setzt in kleinen Portionen so lange reines Zinkoxyd hinzu, bis nichts mehr davon gelöst wird. Das Eisen fällt dabei als Eisenhydroxyd nieder; die Flüssigkeit wird filtrirt und das Filtrat bei mässigem Feuer in Porzellangefässen möglichst rasch zur Trockene verdampft und noch warm in kleine erwärmte Gefässe gefüllt, deren Stopfen man paraffinirt. Das Chlorzink bildet schwere weisse Massen, die aus der Luft begierig Feuchtigkeit annehmen und zerfliessen. In Wasser löst es sich leicht auf, doch ist die wässrige Lösung in der Regel durch etwas basisches Zinkchlorid getrübt; auf Zusatz von etwas Salzsäure verschwindet diese Trübung. Zinkchlorid ist auch in Alkohol löslich. — Erhitzt schmilzt das Chlorzink und kann dann ähnlich dem Höllenstein leicht in Formen ausgegossen werden; bei circa 700° C. destillirt es fast unzersetzt über. — In der Medicin dient das Chlorzink hauptsächlich als ein kräftiges Aetzmittel; in der Technik wird es angewendet zur Bereitung des Pergamentpapiers, als Condensationsmittel zur Darstellung sehr vieler chemischer Präparate, z. B. des Malachitgrüns und des Fluoresceïns; seiner antiseptischen Eigenschaften wegen zum Imprägniren von Eisenbahnschwellen und zu mancherlei Desinfectionszwecken. Zinkchlorid coagulirt Eiweiss.

Prüfung. Es sei ein weisses, an der Luft zerfliessliches, in Wasser und Alkohol leicht lösliches Pulver. Erhitzt schmilzt es und bei höherer Temperatur verflüchtigt es sich zum Theil in Form weisser Dämpfe. Der hinterbleibende Rückstand erscheint, solange er heiss ist, gelb gefärbt und besteht aus Zinkoxyd. — Die wässrige Lösung soll sauer reagiren und auf Zusatz von Schwefelammonium einen weissen Niederschlag von Schwefelzink ZnS geben. Auf Zusatz von Silbernitrat soll weisses Chlorsilber ausfallen, auf Zusatz von Ammoniak weisses Zinkhydroxyd $Zn(OH)_2$; beide Niederschläge müssen sich in einem Ueberschuss von Ammoniak vollkommen lösen. — Alle vorstehenden Prüfungen bezwecken die Identität festzustellen.

Die 50procentige Lösung sei farblos (Gelbfärbung = Eisen) und klar (Trübung = basisches Zinkchlorid). Sie werde durch Baryumchlorid nicht getrübt (Zinksulfat) und durch Schwefelwasserstoff nicht gefärbt (Metalle, z. B. Cu, Pb). Nach dem Ausfällen des Zinks durch Schwefelwasserstoff als

Zinksulfid hinterlasse das Filtrat keinen glühbeständigen Rückstand (Salze der Alkalien oder alkalischen Erden).

Anwendung. Wirkt desinficirend und in Substanz oder concentrirter Lösung auf Wunden ätzend. Meist als Aetzmittel (Chlorzinkstifte) angewendet. Mit Zinkoxyd verbunden giebt es einen schnell erhärtenden Cement zu Zahnfüllungen. Innerlich wegen der starken Aetzwirkung kaum angewendet.

Zinkbromid, $ZnBr_2$, bildet sich durch Einwirkung von Bromdampf auf Zink bei Rothgluth und sublimirt in weissen Nädelchen.

Zinkjodid, ZnJ_2, *Zincum jodatum*, bildet sich beim Erwärmen von Zink mit Jod und Wasser. Beim Eindampfen der Lösung scheidet sich die wasserfreie Verbindung in Octaëdern aus. Eine Lösung dieses Salzes, mit Stärkelösung gemischt, findet in der analytischen Praxis unter dem Namen Jodzinkstärkelösung Anwendung als Reagens auf salpetrige Säure und freies Chlor.

Zinksulfat, $ZnSO_4$, *Zincum sulfuricum*. Gewöhnliches Werkzink wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst und die filtrirte Lösung, wie unter Zinkchlorid beschrieben, mit Chlorwasser und mit reinem Zinkoxyd behandelt. — Im Grossen gewinnt man es meist durch gelindes Rösten der natürlich vorkommenden Zinkblende ZnS an der Luft



$$ZnS + 4O = ZnSO_4$$

und nachheriges Auslaugen mit Wasser. Bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirt aus der wässrigen Lösung das Zinksulfat mit 7 Mol. H_2O. Die Krystalle sind denen des Bittersalzes isomorph, unterscheiden sich von diesen aber dadurch, dass ihre wässrige Lösung sauer reagirt. Zinksulfat coagulirt Eiweiss.

Prüfung. Es seien farblose Krystalle, die in 0,6 Th. Wasser löslich, dagegen in Spiritus unlöslich sind. Die wässrige Lösung soll sauer reagiren und mit Baryumnitrat einen weissen, in Salzsäure unlöslichen Niederschlag geben (Reaction auf Schwefelsäure). — Natronlauge bringt in der wässrigen Lösung einen weissen Niederschlag von Zinkhydroxyd $Zn(OH)_2$ hervor, der sich aber im Ueberschuss des Fällungsmittels zu einer klaren farblosen Flüssigkeit löst, in der dann durch Einleiten von Schwefelwasserstoff wieder ein weisser Niederschlag von Schwefelzink ZnS entsteht (Identitätsreaction für Zink).

Man erkennt: in der wässrigen Lösung Chloride durch Trübung mit Silbernitrat; Eisen durch Rothfärbung auf Zusatz von Salzsäure und Sulfo-

cyankalium; Metalle (Blei, Kupfer) durch Dunkelfärbung mit Schwefelwasserstoffwasser. In der mit Ammoniak übersättigten wässrigen Lösung Magnesiumsalze durch Trübung mit Natriumphosphat. Ammoniaksalze durch Entwickelung von Ammoniak beim Erwärmen des Salzes mit Natronlauge. Salpetersaure Salze: die mit verdünnter Schwefelsäure, metall. Zink und Zinkjodidstärkelösung versetzte wässrige Lösung färbe sich nicht blau.

Anwendung. Wirkt desinficirend, in Substanz oder conc. Lösung ätzend. aber schwächer als Zinkchlorid. In verdünnter Lösung adstringirend und secretionsbeschränkend. Man benützt es äusserlich zu Augenwässern (1 : 500), Injectionen in Urethra und Scheide (1 : 200—300). Innerlich als Emeticum. Grösste Einzelgabe 1 g.

Zinkcarbonat, $ZnCO_3$, kommt natürlich als Galmei, Lapis calaminaris vor. Durch Fällen von Zinksalzlösungen mit Alkalicarbonaten, z. B. Natriumcarbonat, werden stets basische Zinkcarbonate von wechselnder Zusammensetzung erhalten. Durch Glühen gehen dieselben in Zinkoxyd über.



$$ZnCO_3 = ZnO + CO_2.$$

Zinksulfid, ZnS, Schwefelzink, kommt als Zinkblende natürlich vor. Künstlich wird es erhalten durch Fällen einer essigsauren oder alkalischen Zinksalzlösung mit Schwefelwasserstoff. Es ist ein weisses, in allen starken Mineralsäuren, z. B. HCl, H_2SO_4, HNO_3 u. s. w. lösliches Pulver. In Essigsäure ist es unlöslich.

Reactionen auf Zinkverbindungen.

Natronlauge bringt in Zinksalzlösungen einen weissen Niederschlag von $Zn(OH)_2$ hervor, der im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich ist. — Schwefelwasserstoff fällt aus alkalischen oder essigsauren Zinklösungen weisses Schwefelzink, welches in Salzsäure löslich ist. — Mit Cobaltnitrat auf Kohle vor dem Löthrohr geglüht, nehmen Zinksalze eine schöne grüne Färbung an.

Sämmtliche Zinkverbindungen können unter Umständen toxisch wirken.

Cadmium.

Cd = 111,6.

Das Cadmium begleitet das Zink in fast allen seinen Erzen. Da es leichter flüchtig ist als das Zink (siedet schon bei 860° C.).

so kann es bei der Gewinnung des letzteren durch fractionirte Destillation erhalten werden.

Es ist ein dem Zink äusserlich sehr ähnliches Metall, welches sich in verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure nur schwierig, leicht aber in verdünnter Salpetersäure auflöst.

Von seinen Verbindungen seien erwähnt:

Cadmiumoxyd, CdO, wird durch Glühen von Cadmiumnitrat als ein braunschwarzes Pulver erhalten.

Cadmiumchlorid, $CdCl_2$, erhält man durch Auflösen des Oxydes in Salzsäure. Es ist dem Zinkchlorid sehr ähnlich.

Cadmiumjodid, CdJ_2, wird dargestellt durch Einwirkung von Jod auf metallisches Cadmium bei Gegenwart von Wasser. Es findet Anwendung in der Photographie und als Reagens auf Alkaloïde.

Cadmiumsulfat, $CdSO_4 + 3H_2O$, wird durch Auflösen des Cadmiumoxydes in verdünnter Schwefelsäure erhalten. Es bildet weisse, in Wasser lösliche Krystallnadeln und wird bisweilen zu Augenwässern verordnet.

Cadmiumsulfid, CdS, wird aus Cadmiumsalzlösungen durch Schwefelwasserstoff als schön gelbes, in verdünnten Säuren unlösliches Pulver gefällt. Es findet Verwendung als gelbe Malerfarbe. Da das Cadmiumsulfid, ebenso wie das Arsensulfid, gelb gefärbt ist, ausserdem auch aus sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoff gefällt wird, so können beide Verbindungen einmal mit einander verwechselt werden. Sie sind dadurch leicht zu unterscheiden, dass Cadmiumsulfid in Schwefelammonium unlöslich, Arsensulfid darin aber löslich ist.

Denjenigen Calciumverbindungen, welche im Organismus zur Resorption gelangen, kommen toxische Wirkungen zu.

Blei.

$Pb = 206{,}4$.

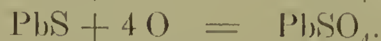
Das Blei (*Plumbum*) findet sich in der Natur hauptsächlich als Bleiglanz PbS, ferner als Weissbleierz $PbCO_3$ und als Rothbleierz $PbCrO_4$.

Zur Gewinnung des metallischen Bleies dient vorzugsweise

der Bleiglanz. Bei dem Röstverfahren wird der Bleiglanz (Bleisulfid PbS) in Flammöfen unter Luftzutritt so lange erhitzt (geröstet), bis ein Theil desselben in ein Gemisch von Bleioxyd und Bleisulfat verwandelt ist.



$$PbS + 3\,O = PbO + SO_2$$



$$PbS + 4\,O = PbSO_4.$$

Wird nun unter Luftabschluss die Temperatur erhöht, so bildet sich durch Einwirkung des gebildeten Bleioxyds oder Bleisulfates auf das noch vorhandene Bleisulfid metallisches Blei nach folgenden Reactionen:



$$PbS + 2\,PbO = SO_2 + 3\,Pb$$



$$PbS + PbSO_4 = 2\,SO_2 + 2\,Pb.$$

Das ausgeschmolzene Blei sammelt sich an der Sohle des Ofens und wird durch einen Kanal oder „Stich“ abgezogen.

Es ist ein bläulich graues, sehr weiches, dehnbares Metall von geringer Festigkeit. Es schmilzt bei 335°. Sein spec. Gewicht ist = 13,44. Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Blei in trockener Luft beständig, an feuchter Luft oxydirt es sich oberflächlich unter Bildung basischen Bleicarbonates. An der Luft zum Schmelzen erhitzt, überzieht es sich zunächst mit einem dunkelgrauen Häutchen von Bleisuboxyd Pb_2O, bei stärkerem Erhitzen verwandelt es sich in gelbes Bleioxyd PbO.

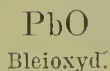
Von Salzsäure und Schwefelsäure wird es nur wenig angegriffen, leicht löslich dagegen ist es in mässig concentrirter Salpetersäure.

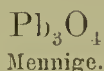
Hervorzuheben ist noch, dass einige Legirungen des Bleies mit anderen Metallen einen auffallend niedrigeren Schmelzpunkt als das Blei selbst haben. So schmilzt eine Legirung aus gleichen Theilen Blei und Zinn schon bei 186° und wird unter dem Namen „Schnellloth“ zum Löthen benutzt. — Eine andere, wegen ihrer Härte und geringen Abnutzung geschätzte Legirung ist das zum Guss von typographischen Lettern benutzte Lettern- oder Schriftmetall, welches aus 4 Th. Blei und 1 Th. Antimon besteht.

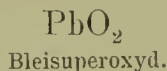
Die Verwendung des Bleies zu technischen Zwecken ist eine sehr ausgedehnte und bekannte. Man benutzt es in Form von Blechen, Röhren, Drähten überall da, wo es sich um Beständigkeit gegen Salzsäure oder Schwefelsäure handelt, z. B. in Schwefelsäurefabriken. Ferner werden Bleiröhren für Wasserleitungen

benutzt. Metallisches Blei wird von kalkhaltigem Wasser fast gar nicht angegriffen, da sich sehr bald ein Ueberzug von unlöslichen Kalksalzen bildet, der eine Auflösung von Blei verhindert. Das Bleischrot wird dargestellt, indem man arsenhaltiges Blei in geschmolzenem Zustande von Thürmen herab durch siebförmige Oeffnungen aus einer Höhe von 40—50 m in Wasser fallen lässt.

Das Blei bildet mehrere Oxyde, von denen nachstehend die wichtigsten aufgeführt sind.







Die Salze des Bleies lassen sich jedoch sämmtlich vom Bleioxyd PbO herleiten; von den übrigen Oxydationsstufen sich ableitende Salze sind bisher nicht bekannt.

a) Oxyde.

Bleioxyd, PbO, *Plumbum oxydatum, Lithargyrum,* Bleiglätte wird gewonnen durch andauerndes Erhitzen von geschmolzenem Blei an der Luft in grossen Treibherden (s. unter Silber).



$$Pb + O = PbO.$$

Erhitzt man das gebildete Bleioxyd zum Schmelzen und lässt es dann erkalten, so zerfällt es in glänzende rhombische Schuppen und wird in diesem Zustande „Bleiglätte oder Lithargyrum" genannt. — Ausserdem kommt im Handel noch ein als „Massicot" bezeichnetes Präparat vor, welches ein hellgelbes Pulver darstellt. Dasselbe wird durch Glühen von Bleicarbonat oder Bleinitrat in der Weise gewonnen, dass man ein Schmelzen des gebildeten Bleioxydes sorgfältig vermeidet.



$$PbCO_3 = PbO + CO_2$$
$$Pb(NO_3)_2 = PbO + N_2O_3 + O_2.$$

Seinen chemischen Eigenschaften nach ist das Bleioxyd eine starke Base. Es absorbirt aus der Luft Kohlensäure und ertheilt Wasser, indem es sich darin zu Bleihydroxyd löst, eine alkalische Reaction. Es verseift ähnlich wie andere starke Basen die Fette und Oele; die resultirenden Bleiseifen führen in der Praxis den Namen „Pflaster".

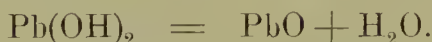
Technisch findet es ausgedehnte Anwendung zur Fabrikation von Krystallglas, für Glasuren von Thonwaaren, zur Darstellung von Mennige, Bleizucker, Firnissen, Kitten u. dergl.

Prüfung. Es sei ein röthlich gelbes Pulver, welches sich in verdünnter Salpetersäure zu einer farblosen Flüssigkeit löst; aus der salpetersauren Lösung fällt Schwefelwasserstoff schwarzes Schwefelblei PbS, verdünnte Schwefelsäure weisses Bleisulfat $PbSO_4$, welches letztere in Natronlauge löslich ist. (Identitätsreactionen für Blei.)

Beim Glühen verliere es höchstens 2% an Gewicht, entsprechend 10% basischem Bleicarbonat. Wird aus der mit Salpetersäure bewirkten Lösung das Blei durch verdünnte Schwefelsäure gefällt, so färbe sich das Filtrat durch Ammoniakflüssigkeit nicht blau (Kupfer), auch bilde sich nur geringer bräunlicher Niederschlag (Eisen). Der in verdünnter Essigsäure unlösliche Rückstand betrage höchstens 1,5% (Sand, Bleisulfat).

Anwendung. Fast nur zur Darstellung medicinischer Präparate (Bleipflaster, Bleiessig), höchst selten äusserlich zu austrocknenden Wundpulvern.

Bleihydroxyd, $Pb(OH)_2$, wird durch Aetzalkalien aus Bleisalzlösungen als weisser Niederschlag gefällt. Es ist in Wasser etwas löslich und ertheilt demselben alkalische Reaction. An der Luft zieht es Kohlensäure an und geht allmählig in basisches Bleicarbonat über. Beim Glühen spaltet es sich in Wasser und Bleioxyd



$$Pb(OH)_2 = PbO + H_2O.$$

Mennige, Pb_3O_4, *Minium*. Wird im Grossen durch 20—24stündiges Erhitzen (Brennen) von Bleiglätte oder Massicot bei Luftzutritt in thönernen Muffeln bis zu schwacher Rothgluth gewonnen. Dabei bildet sich die Mennige aus dem Bleioxyd durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft.



$$3\,PbO + O = Pb_3O_4.$$

Sie ist ein schön rothes, in Wasser unlösliches Pulver. Ihrer chemischen Zusammensetzung nach lässt sie sich auffassen als eine Verbindung von Bleioxyd mit Bleisuperoxyd:



$$2\,PbO + PbO_2 = Pb_3O_4$$

eine Annahme, welche durch das chemische Verhalten der Mennige an Wahrscheinlichkeit gewinnt: Beim Erwärmen der Mennige mit Salzsäure werden Chlorblei und freies Chlor gebildet, letzteres durch Einwirkung des Bleisuperoxydes auf die Salzsäure.

Wird Mennige mit verdünnter Salpetersäure behandelt, so geht

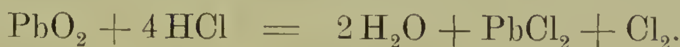
nur das Bleioxyd in Lösung, das Bleisuperoxyd bleibt als braunes Pulver zurück. Letzteres kann jedoch ebenfalls leicht in Lösung gebracht werden, wenn man es durch ein Reductionsmittel (z. B. Oxalsäure) zu Bleioxyd reducirt. Das Arzneibuch schreibt zu diesem Zwecke einen Zuckerzusatz vor. Durch die Einwirkung der Salpetersäure auf den Zucker bildet sich dann Oxalsäure, welche die Reduction bewirkt.

Die Mennige dient in der Medicin zur Bereitung einiger Pflaster (z. B. des Empl. fuscum). In der Technik wird sie verwendet zur Fabrikation von Bleiglas und von Zündhölzern, zur Darstellung von Kitten und als Malerfarbe.

Prüfung. Es sei ein schweres, rothes Pulver, das in Wasser unlöslich ist, bei Erhitzen mit Salzsäure freies Chlor entwickelt. Aus der salzsauren Lösung scheiden sich beim Erkalten Krystalle von weissem Chlorblei aus (Identitätsreaction).

Werden 5 g Mennige in einer Mischung von 10 ccm Acid. nitric. und 10 ccm Wasser nach Zusatz von 1 g Zucker unter Erwärmen gelöst, so darf der hinterbleibende Rückstand nicht mehr als 0,075 = 1,5 % betragen. Derselbe kann aus Bleisulfat, Sand etc. bestehen.

Bleisuperoxyd, PbO_2, *Plumbum hyperoxydatum*, hinterbleibt beim Ausziehen der Mennige mit verdünnter Salpetersäure als braunes, unlösliches Pulver. Mit Salzsäure entwickelt es freies Chlor.



$$PbO_2 + 4\,HCl = 2\,H_2O + PbCl_2 + Cl_2.$$

In Salpetersäure ist es unlöslich; durch Zusatz von Oxalsäure oder Zucker wird es aber beim Erwärmen mit Salpetersäure leicht zu Bleioxyd reducirt, welches dann in Salpetersäure löslich ist.

Das Bleisuperoxyd ist der Hauptbestandtheil des bei der Streichholzfabrikation vielgebrauchten sog. „Gemenge's“.

b) Salze des Bleies.

Bleichlorid, $PbCl_2$, *Plumbum chloratum*, Chlorblei, wird durch Versetzen einer conc. Bleisalzlösung mit Salzsäure als weisser Niederschlag erhalten. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich. Dagegen löst es sich in 30 Th. siedendem Wasser und krystallisirt beim Erkalten der Lösung in glänzenden, weissen Nadeln aus. — In der Medicin wird es bisweilen als Zusatz zu Höllensteinstiften benutzt. 2—3 Procent dieses Salzes verleihen den Höllensteinstiften eine für viele Zwecke sehr erwünschte Härte und Festigkeit.

Bleijodid, PbJ_2, *Plumbum jodatum*, Jodblei, scheidet sich beim Versetzen einer Bleisalzlösung mit Jodkalium als goldgelber Niederschlag aus. Es löst sich in etwa 2000 Th. kaltem bezw. 200 Th. siedendem Wasser und krystallisirt aus der heissen Lösung in schönen gelben Schuppen aus. In Jodkalium und in Chlorammonium ist es, namentlich beim Erwärmen, leicht löslich. Beim Glühen des Bleijodids entweichen violette Joddämpfe, und es hinterbleibt Bleioxyd. Wird bisweilen medicinisch verwendet.

Bleisulfat, $PbSO_4$. *Plumbum sulfuricum*, schwefelsaures Blei, fällt als weisser Niederschlag aus Bleisalzlösungen durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure. In Wasser, Säuren, Alkohol ist es unlöslich; leicht löslich dagegen in Natronlauge und in basisch weinsaurem Ammon [1]. Durch diese Reaction unterscheidet es sich leicht von dem sonst ähnlichen Baryumsulfat. — In concentrirter Schwefelsäure ist es etwas löslich, fällt aber beim Verdünnen derselben mit Wasser vollkommen aus, wenn man die Mischung stehen lässt. Es ist dies für viele Präparate, bei deren Darstellung rohe Schwefelsäure zur Verwendung gelangt, von Wichtigkeit.

Bleinitrat, $Pb(NO_3)_2$, *Plumbum nitricum*, salpetersaures Blei. Wird durch Lösen von Blei oder Bleioxyd in verdünnter Salpetersäure erhalten und bildet weisse, in Wasser leicht lösliche Krystalle. Es dient als Ausgangsmaterial für die Darstellung der meisten Bleiverbindungen.

Neutrales Bleicarbonat, $PbCO_3$, kommt natürlich als Weissbleierz vor und kann künstlich durch Fällen einer Bleisalzlösung mit Ammoncarbonat erhalten werden. Viel wichtiger als dieses neutrale Salz ist das

Basische Bleicarbonat, *Cerussa* oder Bleiweiss.

Dieses wichtige Präparat wird im Princip durch Ueberführung von basischem Bleiacetat in basisches Bleicarbonat dargestellt. Indessen haben sich im Verlaufe der Zeit mehrere verschiedene Methoden zur Erzeugung von Bleiweiss herausgebildet, welche von einander physikalisch nicht unerheblich abweichende Producte

---

[1] Unter basisch weinsaurem Ammon versteht man eine Mischung von Weinsäure und Ammoniak, in welcher letzteres vorwaltet.

liefern. Die wichtigsten sind das holländische, deutsche, französische und englische Verfahren.

Die holländische Methode. Man benutzt dabei etwa 25 cm hohe glasirte Thontöpfe, welche in einem Drittel ihrer Höhe Spitzenansätze haben, auf welche spiralenförmig aufgerollte Bleibleche gestellt werden. Auf den Boden der Töpfe bringt man etwas Essig, bedeckt dieselben mit Bleiplatten, stellt die so beschickten Töpfe in Reihen über oder neben einander auf und deckt das Ganze mit ausgenutzter Lohe oder mit Dünger. Bei der Verwesung dieser letzteren entwickelt sich Wärme, durch welche der Essig verdampft; mit Hülfe des Sauerstoffs der Luft entsteht basisches Bleiacetat, welches durch das bei der Zersetzung der organischen Substanzen entstehende Kohlensäure-Anhydrid in basisches Bleicarbonat umgewandelt wird. Nach etwa 4 Wochen nimmt man die Bleirollen heraus, klopft das gebildete Bleiweiss ab und reinigt es durch Ausziehen mit Wasser (um Bleiacetat zu entfernen) und Schlämmen. Die Bleistreifen gelangen wieder in die Töpfe zurück und machen dasselbe Verfahren wiederholt durch. — Das so erhaltene Bleiweiss ist sehr hoch geschätzt, weil es eine bedeutende Deckkraft besitzt.

Nach der deutschen Methode werden winkelig gebogene Bleiplatten in geheizten Räumen aufgehängt, an deren Boden sich Essig und Lohe befindet und in die man Kohlensäure einpumpen kann. In manchen Gegenden benutzt man als Kohlensäurequelle auch gährende Flüssigkeiten z. B. Most. Nach einiger Zeit wird das gebildete Bleiweiss gesammelt und gleichfalls durch Waschen und Schlämmen gereinigt. Es ist in seiner Qualität dem nach holländischer Methode erhaltenen gleichwerthig.

Französische Methode. Durch Einwirkung von Essig auf überschüssige Bleiglätte wird eine conc. Lösung von basischem Bleiacetat dargestellt, welche durch Einpressen von Kohlensäure-Anhydrid in basisches Bleicarbonat übergeführt wird.

Englische Methode. Dieselbe ist der französischen durchaus ähnlich, nur wird die Lösung des basischen Bleiacetates durch Kochen von neutralem Bleiacetat mit Bleioxyd (also wie unser *Liq. Plumbi subacetici*) dargestellt. Die nach dem französischen und englischen Verfahren dargestellten Präparate besitzen geringere Deckkraft als die erstbeschriebenen und sind daher weniger geschätzt.

Das Bleiweiss ist ein weisses, schweres, leicht abfärbendes, in Wasser unlösliches Pulver. In Säuren löst es sich unter Kohlensäure-Entwickelung zu den betreffenden Salzen auf. Durch Erhitzen geht es in Bleioxyd über. Die im Handel vorkommenden Sorten haben meist wechselnde chemische Zusammensetzung. Das Arzneibuch hat durch die Forderung, dass der Glührückstand nicht weniger als 85 % betragen soll, ausgedrückt, dass das von ihm recipirte Bleiweiss die Zusammensetzung $2 PbCO_3 . Pb(OH)_2$ haben soll; in der That ist dies die durchschnittliche Zusammensetzung der guten Sorten. — Unter dem Namen Kremserweiss kommt

ein mit Hülfe von Leimwasser in Stücke geformtes Bleiweiss im Handel vor. — Perlweiss ist durch Indigo bläulich gefärbtes Bleiweiss. — Hamburger- oder Venetianerweiss sind mehr oder minder mit Baryumsulfat gemischte Bleiweisssorten.

Prüfung. Es sei in Wasser unlöslich, löse sich aber in verdünnter Salpetersäure unter Aufbrausen; in der salpetersauren Lösung erzeuge verdünnte Schwefelsäure einen weissen Niederschlag von Bleisulfat.

Der in verdünnter Salpetersäure unlösliche Rückstand (Bleisulfat, Sand) betrage höchstens 1%. Auf Zusatz von Natronlauge fällt aus der salpetersauren Lösung weisses Bleihydroxyd, welches im Ueberschuss von Natronlauge löslich ist. Diese Lösung darf durch 1 Tropfen verdünnter Schwefelsäure nicht getrübt werden, anderenfalls ist Baryumcarbonat zugegen. — Beim Glühen hinterlasse Bleiweiss etwa 85% Bleioxyd.

Anwendung. Aeusserlich als austrocknendes Mittel, meist in Form von Bleiweisssalbe (*Ungt. Cerussae*). Als Streupulver für Kinder nur mit grösster Vorsicht zu benützen!

Bleisulfid, PbS, *Plumbum sulfuratum*, Schwefelblei, kommt natürlich als Bleiglanz vor und kann künstlich durch Fällen einer Bleisalzlösung mit Schwefelwasserstoff als schwarzes Pulver erhalten werden. Es ist in Alkalien und in Säuren, mit Ausnahme der Salpetersäure, unlöslich.

Reactionen auf Bleiverbindungen.

Schwefelsäure giebt weisses Bleisulfat, das in Natronlauge und basisch weinsaurem Ammon löslich ist. — Schwefelwasserstoff fällt schwarzes Bleisulfid, das in Salpetersäure löslich ist. — Chromsaure Salze geben gelbes Bleichromat, das in Säuren unlöslich, dagegen in Natronlauge löslich ist. — Jodkalium fällt gelbes Bleijodid, das in viel heissem Wasser und in einem Ueberschuss von Jodkalium, ferner in Ammoniumchlorid löslich ist.

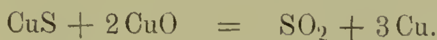
Alle löslichen bezw. resorbirbaren Bleiverbindungen wirken auf den thierischen Organismus als Gifte. Gegenmittel sind schwefelsaure Salze (z. B. Glaubersalz), welche die Bleiverbindungen in unlösliches Bleisulfat umwandeln und so für den Organismus weniger schädlich machen.

Kupfer.

$Cu = 63,3$.

Das Kupfer (*Cuprum*) findet sich gediegen in beträchtlichen Mengen in Nordamerika, Cornwall, Sibirien, Schweden und andern Gegenden. Von seinen natürlich vorkommenden Verbindungen sind die wichtigsten: Rothkupfererz (Kupferoxydul Cu_2O), Lasur und Malachit (beides basische Kupfercarbonate), ferner Kupferglanz, Kupferkies und Buntkupfererz (sämmtlich schwefelhaltig). Das Kupfer wurde im Alterthum vorzugsweise von Cypern bezogen; es erhielt daher den Namen „aes cyprium", woraus schliesslich *Cuprum* wurde.

Die Gewinnung des Kupfers aus seinen sauerstoffhaltigen Erzen ist sehr einfach; dieselben werden geröstet, hierauf wird durch Erhitzen mit Kohle das metallische Kupfer ausgeschmolzen. — Viel complicirter gestaltet sich dagegen die Verarbeitung der Schwefel und Eisen enthaltenden Kupfererze, aus denen gegenwärtig die Hauptmenge des verbrauchten Kupfers gewonnen wird. Nach dem am meisten verbreiteten, sog. englischen Verfahren werden die zerkleinerten Erze zunächst an der Luft geröstet, bis ein Theil des Schwefelkupfers und des Schwefeleisens zu Kupferoxyd bezw. Eisenoxyd verbrannt ist. Das Röstgut wird dann wiederholt mit kieselsäurehaltigen Zuschlägen geschmolzen, wobei das noch vorhandene Schwefeleisen sich mit dem gebildeten Kupferoxyd zu Schwefelkupfer und Eisenoxyd umsetzt; letzteres geht in die Schlacken über. Durch mehrmalige Wiederholung dieser Operation erhält man den sog. Kupferstein, im Wesentlichen ein Gemenge von Schwefelkupfer mit Kupferoxyd. Dieses wird nun mehrmals geglüht, bis sich ähnlich wie bei der Gewinnung des Bleies metallisches Kupfer gebildet hat.



$$CuS + 2\,CuO = SO_2 + 3\,Cu.$$

Das so erhaltene Blasenkupfer ist noch stark verunreinigt, in Folge dessen noch sehr brüchig und wird behufs der Reinigung dem „Polen" unterworfen. Diese Operation besteht darin, dass das Kupfer geschmolzen, mit Kohlenpulver bestreut und mit einer birkenen Stange so lange umgerührt wird, bis eine entnommene Probe die gewünschte Zähigkeit und Dehnbarkeit besitzt. Ist dies der Fall, so wird es in eiserne Formen ausgegossen.

Das Kupfer ist ein rothes, glänzendes, sehr dehnbares Metall. Es schmilzt bei etwa 1300° C. Sein spec. Gewicht ist = 8,9. An trockener Luft bleibt es unverändert und behält seinen Metallglanz bei. An feuchter Luft dagegen überzieht es sich allmählig mit einer grünen Schicht von basischem Kupfercarbonat, die vom Volke fälschlich „Grünspahn" genannt wird. Der auf Bronce-

statuen sich bildende grüne Ueberzug besteht im Wesentlichen aus derselben Verbindung und führt den Namen „Patina". Beim Erhitzen an der Luft oxydirt das Kupfer sich zu abblätterndem schwarzen Kupferoxyd, CuO.

Besonders wichtig für den Mediciner ist das Verhalten des Kupfers Säuren gegenüber. — In conc. heisser Schwefelsäure löst es sich zu Cuprisulfat unter Entwickelung von Schwefligsäure-Anhydrid. In Salpetersäure, verdünnter wie concentrirter, ist es leicht löslich unter Bildung von Cuprinitrat und Stickoxyd. In allen andern verdünnten und luftfreien Säuren dagegen (natürlich mit Ausnahme der Salpetersäure) ist es unlöslich. Enthalten die Säuren dagegen Luft aufgelöst, und dies ist stets der Fall, wenn sie nicht vorher längere Zeit bis zum Sieden erhitzt wurden, so wird Kupfer gelöst unter Bildung der betreffenden Salze. Es erklärt sich hieraus der Umstand, dass in blanken kupfernen Gefässen saure Flüssigkeiten (Pflanzensäfte) wohl gekocht werden können, nicht aber darin erkalten dürfen. Bei der Operation des Kochens nämlich wird die Luft ausgetrieben, so dass die luftfreien Säuren nicht lösend auf das Kupfer wirken können, während des Erkaltens dagegen wird wieder Luft aufgenommen und dann Kupfer von den Säuren gelöst. (Kupferne Kochgeschirre!)

Reines Kupfer wird bisweilen in der Homöopathie verordnet. Man erhält es am einfachsten, wenn man einen blankgescheuerten eisernen Nagel in eine concentrirte Cuprisulfatlösung stellt. Nach einiger Zeit hat sich Kupfer in Form eines braunen Pulvers am Eisen abgesetzt. Ebenso wie Eisen wirken auch Zink, Platin und Phosphor. Bei der Elektrolyse wird aus Kupferlösungen metallisches Kupfer am negativen Pol abgeschieden. Dieses Verhalten hat zur Begründung eines modernen Industriezweiges, der Galvanoplastik, Veranlassung gegeben.

Wegen seiner hohen Politurfähigkeit und der leichten Bearbeitung dient das Kupfer zu einer grossen Anzahl von Gebrauchsgegenständen. Wegen seiner guten Leitungsfähigkeit für Elektricität wird es als Kupferdraht in grossen Mengen für elektrische Kabel etc. gebraucht.

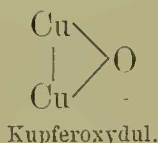
Von seinen Legirungen seien erwähnt Messing aus Zink 1 Th. und Kupfer 3 Th. bestehend. Wird die Menge des Kupfers erhöht, so erhält man Tomback.

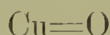
Mit Zinn legirt, bildet das Kupfer die sog. Broneen, z. B. die Ka-

nonenbronce. Auch das Glockenmetall enthält Kupfer und Zinn und ist daher eine Bronce.

Das viel verarbeitete Neusilber oder Argentan besteht aus Kupfer, Zink und Nickel. Das sog. Talmigold besteht aus etwa 90—95% Kupfer und 5—10% Aluminium. Die deutschen Kupfermünzen bestehen aus 95% Kupfer, 4% Zinn und 1% Zink.

Das Kupfer bildet zwei Verbindungen mit Sauerstoff,





Kupferoxydul. Kupferoxyd.

denen wohlcharacterisirte Salze entsprechen. Die Verbindungen der Oxydulreihe, Cupro-Verbindungen genannt, sind meist unlösliche, und, mit Ausnahme des Kupferoxydules selbst, ungefärbte Körper; sie gehen leicht in die Oxydverbindungen über und besitzen für uns nur beschränktes Interesse. Wichtiger sind die Verbindungen der Oxydreihe, die Cupri-Verbindungen. Sie sind meist löslich, in wasserhaltigem Zustande blau oder grün gefärbt, in wasserfreiem Zustande sind viele von ihnen farblos.

Cupro- oder Kupferoxydulverbindungen.

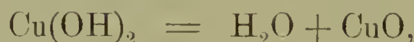
Cuprooxyd, Cu_2O, Kupferoxydul, *Cuprum oxydulatum.* Kommt natürlich als Rothkupfererz vor und kann künstlich durch Reduction einer alkalischen Kupferlösung (s. Cuprihydroxyd) mittelst Traubenzucker als ein rothes, in Wasser unlösliches Pulver erhalten werden. Das Cuprohydroxyd $Cu_2(OH)_2$ wird durch Versetzen einer Cuprosalzlösung mit Kali- oder Natronlauge in der Kälte als ein canariengelber Niederschlag erhalten, der beim Kochen unter Wasserverlust in rothes Kupferoxydul Cu_2O übergeht.

Cupri- oder Kupferoxydulverbindungen.

Cuprioxyd, CuO, Kupferoxyd, *Cuprum oxydatum.* Technisch wird dieser Körper dargestellt durch Glühen von Kupferspähnen an der Luft oder durch Erhitzen von Kupfernitrat. Die so erhaltenen Präparate sind aber nur selten rein; für medicinische Zwecke ist das Kupferoxyd daher darzustellen durch Fällen einer Cuprisulfatlösung mit Natriumcarbonat und Glühen des ausge-

waschenen und getrockneten Kupfercarbonates. Es ist ein schwarzes, amorphes Pulver, das in Wasser unlöslich ist, sich aber leicht in Säuren und auch in Ammoniak löst. Eine Lösung in letzterem heisst *Schweizer*'sches Reagens und hat die Eigenschaft, Cellulose (Papier, Baumwolle) aufzulösen. — Medicinisch findet Kupferoxyd, aber sehr selten, als Bandwurmmittel Verwendung.

Cuprihydroxyd, $Cu(OH)_2$, wird durch Versetzen einer Cuprisalzlösung mit Kali- oder Natronlauge als gallertartiger, hellblauer Niederschlag erhalten. Es ist in Säuren leicht löslich, ebenso löst es sich in Ammoniak; die letztere Lösung ist tiefblau gefärbt. Beim Erwärmen spaltet das Cuprihydroxyd schon unterhalb 100 ° C. Wasser ab und geht in schwarzes Cuprioxyd CuO über,

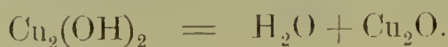


$$Cu(OH)_2 = H_2O + CuO,$$

welches man auch direct durch Fällen siedender Lösungen von Cuprisalzen mit ätzenden Alkalien erhalten kann.

Gewisse organische Verbindungen, wie Glycerin, weinsaure Salze, Mannit u. a. besitzen die Fähigkeit, das Cuprihydroxyd zu lösen und dessen beim Erhitzen sonst erfolgende Spaltung in Wasser und Cuprioxyd zu verhindern. — Es wird nöthig sein, etwas specieller hierauf einzugehen:

Versetzt man eine Kupfersulfatlösung mit einem Ueberschuss von Kalilauge, so bildet sich ein voluminöser blauer Niederschlag von Cuprihydroxyd $Cu(OH)_2$. Wird nun die Flüssigkeit erwärmt, so spaltet sich bei circa 80 ° C. das blaue Cuprihydroxyd in Wasser und schwarzes Cuprioxyd. — Fügt man jedoch vor dem Erhitzen der das Cuprihydroxyd enthaltenden Flüssigkeit etwas weinsaures Salz oder Glycerin hinzu, so erhält man eine tiefblau gefärbte Lösung, welche erhitzt werden kann, ohne dass Bildung von Cuprioxyd eintritt. Eine solche alkalisch weinsaure Lösung von Cuprihydroxyd wird unter dem Namen *Fehling*'sche Lösung als Reagens auf Traubenzucker benutzt. — Fügt man nämlich der Fehling'schen Lösung unter Erwärmen ein Reductionsmittel, z. B. Traubenzucker zu, so wird das Cuprihydroxyd zunächst zu Cuprohydroxyd reducirt, — was man an den entstehenden gelben Streifen erkennt, — bei fortgesetztem Erwärmen zerfällt dann das Cuprohydroxyd in rothes Cuprooxyd und Wasser



$$Cu_2(OH)_2 = H_2O + Cu_2O.$$

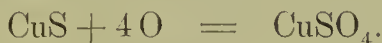
Die Vorschrift zur Fehling'schen Lösung lautet:

1) 35,0 g Cupr. sulfur. pur. in 140 cc H_2O gelöst;
2) 140,0 „ Kali tartaric. pur. in 100 cc H_2O gelöst;
3) 108,0 „ Aetznatron in 250 cc Wasser gelöst.

Lösung 2 und 3 werden gemischt, in die Mischung wird unter Umschütteln allmählig Lösung 1 eingetragen und das Ganze auf 1 Liter aufgefüllt; 10 cc dieser Lösung werden durch 0,05 g Traubenzucker entfärbt.

Cuprichlorid, $CuCl_2$, *Cuprum chloratum*, Kupferchlorid. wird durch Auflösen von Cuprioxyd in Salzsäure erhalten und krystallisirt aus wässrigen Lösungen mit 2 Mol. H_2O in hellgrünen Nadeln.

Cuprisulfat, $CuSO_4$, *Cuprum sulfuricum*, Kupfervitriol. schwefelsaures Kupfer, wird im Grossen dargestellt durch Rösten von Kupferglanz an der Luft und Auslaugen des Röstgutes mit Wasser.



$$CuS + 4O = CuSO_4.$$

Es bildet grosse, schiefrhombische blaue Krystalle mit 5 Mol. H_2O. Dieselben sind in Wasser leicht löslich, die wässrige Lösung reagirt sauer. Beim Erhitzen der Krystalle auf 100° C. werden 4 Mol. des Krystallwassers abgegeben, das fünfte Mol., das sog. Constitutionswasser, verflüchtigt sich erst beim Erhitzen über 200° C. Das vollkommen entwässerte Salz ist farblos, nimmt aber begierig Wasser auf und verwandelt sich dadurch wieder in ein blaues krystallinisches Pulver.

Das Arzneibuch hat zwei Sorten dieses Präparates aufgenommen.

Cuprum sulfuricum crud. wird technisch, wie oben angegeben, durch Rösten von Kupferglanz erhalten. Es kommt zuweilen in sehr reinem Zustande vor, bisweilen aber ist es stark verunreinigt, da es die Fähigkeit besitzt, mit Ferrosulfat, Zinksulfat und Magnesiumsulfat zusammen zu krystallisiren. Es ist daher durch blosses Umkrystallisiren von diesen Verunreinigungen nicht zu befreien.

Prüfung. Die conc. wässrige Lösung soll sauer reagiren und mit Ammoniak übersättigt eine klare oder fast klare tiefblaue Lösung geben. Eine starke Trübung könnte von unzulässigen Mengen von Eisen- oder Thonerdeverbindungen herrühren.

Der rohe Kupfervitriol wird verwendet zu Füllung von galvanischen (Daniell'schen und Meidinger'schen) Elementen, ferner

zur Herstellung galvanoplastischer Abdrücke aus Kupfer. Er wird ferner zum Beizen des Weizens benutzt, um den Brandpilz desselben zu zerstören. Erhebliche Mengen werden in der Zeugfärberei und -Druckerei und zum Imprägniren von Holz verbraucht.

Cuprum sulfuricum pur. Zur Darstellung werden möglichst reine Kupferspähne mit conc. reiner Schwefelsäure erhitzt. Unter Entweichen von Schwefligsäureanhydrid löst sich das Kupfer zu Cuprisulfat.



$$Cu + 2\,H_2SO_4 \quad = \quad 2\,H_2O + SO_2 + CuSO_4.$$

Die aus der erkalteten Lösung anschiessenden Krystalle werden durch Umkrystallisiren gereinigt. Sie sind meist kleiner als die des rohen Präparates, aber sonst von gleichem Aussehen.

Es sind blaue luftbeständige Krystalle, die in 1 Th. heissem oder 3,5 Th. kaltem Wasser löslich, in Weingeist aber unlöslich sind. Die wässrige Lösung reagirt sauer. Baryumchlorid erzeugt in derselben einen weissen Niederschlag von Baryumsulfat, durch Ammoniak wird sie dunkelblau gefärbt. Kupfersulfat coagulirt Eiweiss.

Prüfung. Wird aus der erwärmten wässrigen Lösung alles Kupfer durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, so darf das farblose Filtrat durch Ammoniak nicht gefärbt werden (Dunkelfärbung = Eisen) und nach dem Abdampfen keinen glühbeständigen Rückstand hinterlassen (Zink, Magnesium, Eisen).

Anwendung. Innerlich wird Kupfersulfat als Brechmittel (in refracta dosi) gegeben. Grösste Einzelgabe 1 g. Aeusserlich dient es in Substanz (in Form von Crayons) als Aetzmittel, in Lösungen als Adstringens.

Cuprinitrat, $Cu(NO_3)_2$. *Cuprum nitricum,* wird durch Auflösen von Kupfer oder Kupferoxyd in Salpetersäure erhalten. Es krystallisirt mit 6 Mol. H_2O, ist dunkelblau gefärbt, in Wasser und Alkohol leicht löslich und geht beim Glühen in Kupferoxyd über.

Cupricarbonate. Das neutrale Salz ($CuCO_3$) ist nicht bekannt. Durch Fällen von Kupfersalzlösungen mit Natriumcarbonat erhält man ein basisches Carbonat von der Formel $CuCO_3 \,.\, Cu(OH)_2$. Dieselbe Zusammensetzung hat der natürlich vorkommende Malachit. — Ein anderes basisches Cupricarbonat ist die gleichfalls natürlich vorkommende Lasur von der Zusammensetzung $2\,CuCO_3 \,.\, Cu(OH)_2$. Die basischen Kupfercarbonate werden unter den Namen Berg-, Mineral-, Bremerblau zu Malzwecken und zur Darstellung blauer bengalischer Flammen benutzt.

Cupriarsenit, $Cu(AsO_2)_2$, wird als schön zeisiggrün gefärbter Niederschlag erhalten, wenn man zu einer Kupfersalzlösung ein lösliches Salz der arsenigen Säure zusetzt (z. B. Liq. Kalii arsenicosi). Unter dem Namen „Scheele'sches Grün" fand diese Verbindung früher vielfache Anwendung als Malerfarbe, ferner in der Tapeten- und Buntpapierfabrikation; ihre Anwendung zu diesen Zwecken ist aber gegenwärtig gesetzlich verboten, um so mehr, als es in neuerer Zeit gelungen ist, ungefährlichen Ersatz für die zwar schönen, aber stark giftigen arsenhaltigen Grüne zu schaffen.

Das sog. „Schweinfurter Grün" ist eine Verbindung von arsenigsaurem Kupferoxyd mit essigsaurem Kupferoxyd.

Cuprisulfid, CuS, Schwefelkupfer, kommt natürlich als Kupferglanz vor und wird aus Kupfersalzlösungen durch Schwefelwasserstoff als schwarzer Niederschlag gefällt, der in Salpetersäure und auch in Cyankalium löslich ist. In feuchtem Zustande oxydirt es sich an der Luft leicht zu Cuprisulfat $CuSO_4$.

Reactionen auf Kupferverbindungen.

Sie färben die nicht leuchtende Flamme grün. Schwefelwasserstoff erzeugt schwarzen Niederschlag von CuS, der in Salpetersäure und in Cyankalium löslich ist. — Ammoniak erzeugt schon in grosser Verdünnung eine intensiv blaue Färbung. — Gelbes Blutlaugensalz ($FeCy_6K_4$) giebt rothen Niederschlag von Ferrocyankupfer $FeCy_6Cu_2$. — Auf blankem Eisen wird — namentlich wenn dasselbe mit einem Zinkdraht umwunden ist — aus sauren Kupfersalzlösungen galvanisch metallisches Kupfer niedergeschlagen.

Grosse Gaben von Kupfersalzen wirken toxisch, bisweilen tödtlich; über die Wirkungen kleiner Mengen sind die Meinungen getheilt.

Silber.

Ag = 107,6.

Das Silber (*Argentum*) kommt häufig gediegen vor und findet sich bisweilen in nicht unbeträchtlichen Mengen; so wird im Museum zu Kopenhagen ein Stück von etwa 250 kg Gewicht gezeigt, welches in Norwegen gefunden wurde, und in Südperu fand man sogar eine über 400 kg schwere Masse.

Von seinen Erzen sind die wichtigsten: Silberglanz

(Schwefelsilber Ag_2S), Hornsilber (Chlorsilber $AgCl$). Ausserdem ist es stets enthalten im Fahlerz, im Rothgültigerz und in jedem Bleiglanz.

Die hüttenmännische Gewinnung des Silbers ist je nach der Art der Erze eine sehr verschiedene. Ist das Silber in ihnen in gediegenem Zustande enthalten, so kann es durch einfaches Ausschmelzen gewonnen werden. — Viel complicirter aber wird die Abscheidung des Silbers aus den Erzen, die neben Silber noch Kupfer, Eisen und Schwefel enthalten. Nachstehend sollen in Kürze die wichtigsten Verfahren besprochen werden, welche zu diesem Zwecke in Anwendung gebracht werden.

Das Extractionsverfahren, vorzugsweise in Deutschland benutzt. Die Eisen, Kupfer und Schwefel enthaltenden Silbererze werden geröstet und hierauf mit kieselsäurehaltigen Zuschlägen geschmolzen. Ein Theil des Schwefels verbrennt zu Schwefligsäureanhydrid; man erhält schliesslich ein Gemenge von Eisenoxyd, Kupferoxyd und Silbersulfat. Letzteres wird durch Wasser ausgezogen. Aus der Lösung des Silbersulfates wird durch Kupfer metallisches Silber ausgefällt.

Das Amalgamationsverfahren. Die zerkleinerten Erze werden unter Zusatz von Kochsalz geröstet. Der Schwefel des Schwefelsilbers verbrennt, und es bildet sich Chlorsilber. Das gepulverte Röstgut wird in rotirenden Fässern mit Eisenpulver und Wasser in Berührung gebracht, wodurch das Chlorsilber zu metallischem Silber reducirt wird, welches sich als feiner Schlamm zu Boden setzt.



$$2\,AgCl + Fe = FeCl_2 + 2\,Ag.$$

Hierauf bringt man Quecksilber in die Fässer. Dasselbe löst das Silber auf. Man lässt das gebildete Amalgam ablaufen und unterwirft es der Destillation. Das leicht flüchtige Quecksilber entweicht und wird wiedergewonnen, als Rückstand verbleibt das Silber.

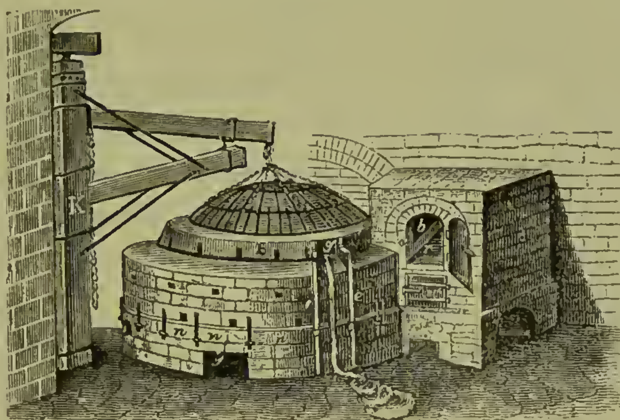
Nicht unbedeutende Mengen von Silber werden auch noch aus silberhaltigen Bleierzen abgeschieden. Zu diesem Zwecke gewinnt man zuerst, wie dies unter Blei beschrieben wurde, metallisches Blei, welchem nun das Silber beigemengt ist. Die Abscheidung des Silbers aus dem Blei ist noch vorteilhaft, wenn letzteres mehr als $^1/_{100}$ % davon enthält. — Man schmilzt das silberhaltige Blei und lässt es langsam erkalten. Dabei scheiden sich zuerst Krystalle von fast reinem Blei aus. Dieselben werden ausgeschöpft und die zurückbleibende, leichter als reines Blei schmelzende Legirung von Silber und Blei ist nun relativ reicher an Silber geworden. Man wiederholt diese, nach ihrem Erfinder *Pattinson* „Pattinsoniren" genannte, Operation so oft, bis die Legirung etwa 1 % Silber enthält und unterwirft sie alsdann der Treibarbeit oder Cupellation. Dies geschieht in dem Treibofen, dessen unterer Theil in Fig. 18 im Durchschnitt A B dargestellt ist.

Der Treibofen Fig. 17 besteht aus einem unbeweglichen gemauerten Herde n, welcher mit einer durch den Krahn k beweglichen Haube g

bedeckt ist. Wie aus dem Durchschnitt des Ofens Fig. 18 ersichtlich ist, sind die äusseren Theile des Herdes aus feuerfesten Steinen l hergestellt, über dieselben ist die aus Thon und Kalk bestehende Herdmasse t gestampft. In der Mitte m des Herdes befindet sich eine Vertiefung, welche zur Aufnahme des Silbers bestimmt ist.

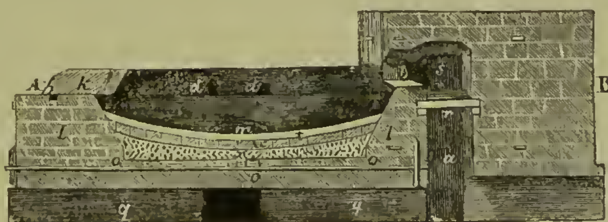
Der Herd wird mit der Bleilegirung angefüllt und hierauf die in Ketten hängende Haube auf den Tiegelkranz K Fig. 18 aufgesetzt. Auf dem Roste r

Fig. 17.



wird ein Feuer angemacht, die Flamme schlägt über die Herdbrücke b und schmilzt das dort befindliche Blei. Nachdem die Unreinigkeiten, welche sich an der Oberfläche desselben abgeschieden haben (Schwefelblei, Schwefel-

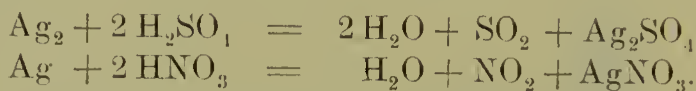
Fig. 18.



antimon), hinweggekrückt sind, lässt man das geschmolzene Metall mit einem constanten Luftstrom überblasen. Es verwandelt sich dadurch in Bleioxyd, welches in flüssigem Zustande durch seitliche Oeffnungen g (Fig. 17) des Herdes abfliesst. Ist alles Blei zu Bleioxyd umgewandelt und das zurückbleibende Silber nur noch von einer feinen Haut von Blei, bez. Bleioxyd bedeckt, so schillert diese einen Augenblick in den Regenbogenfarben, und plötzlich kommt das blanke metallische Silber zum Vorschein. Man hat diese Erscheinung, welche anzeigt, dass die Operation beendet ist, den Silberblick genannt.

Das Silber ist ein weisses, glänzendes, sehr dehnbares Metall (0,1 g lassen sich zu einem 180 m langen Draht ausziehen). Sein

spec. Gewicht ist = 10,5. Es schmilzt bei etwa 1000° C. und kann bei noch höherer Temperatur destillirt werden. An der Luft ist es in jeder Temperatur beständig. Beim Schmelzen absorbirt es Sauerstoff, welchen es während des Erkaltens unter eigenthümlichem Geräusch (Spratzen) wieder abgiebt. In Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure ist es so gut wie unlöslich; in heisser concentrirter Schwefelsäure löst es sich zu Silbersulfat, in Salpetersäure zu Silbernitrat



$$Ag_2 + 2\,H_2SO_4 = 2\,H_2O + SO_2 + Ag_2SO_4$$
$$Ag + 2\,HNO_3 = H_2O + NO_2 + AgNO_3.$$

Das im Handel vorkommende Silber (Werksilber) ist stets mit einer gewissen Menge Kupfer legirt und enthält ausserdem noch Spuren anderer Metalle. Der Zusatz des Kupfers geschieht deshalb, weil reines Silber für die meisten Zwecke zu weich ist. Um chemisch reines Silber darzustellen, löst man Werksilber in Salpetersäure auf, fällt durch Zusatz von Kochsalz das Silber als Chlorsilber und reducirt das letztere, am besten durch Schmelzen mit Soda.

Der Gehalt einer Legirung an Silber wurde in Deutschland früher dadurch ausgedrückt, wie viel Lothe Silber in einer Mark Silber (= 16 Loth) enthalten sind. Die gewöhnlichen Silbergeräthschaften waren meist 12löthig, d. h. sie enthielten 75 % Silber. Gegenwärtig drückt man den Feingehalt durch die Angabe aus, wie viel Theile reines Silber in 1000 Th. enthalten sind. Nach dem Reichsgesetz vom 16. Juli 1884 müssen Uhrgehäuse und Geräthe mindestens 800 Feingehalt haben, Schmucksachen können von beliebigem Feingehalt dargestellt werden. Aber alle Waaren müssen die Angabe des Feingehaltes und den Silberstempel haben. Die deutschen Reichssilbermünzen bestehen aus 90 % Silber und 10 % Kupfer.

Argentum foliatum, Blattsilber. Zur Darstellung eignet sich am besten möglichst reines Silber, da ein erheblicher Gehalt an anderen Metallen die Dehnbarkeit des Silbers sehr vermindert. — Reines Silber wird in Stangen gegossen und diese erst durch Hämmern, dann durch Walzen in Silberblech verwandelt. Man schneidet hieraus kleine quadratische Stückchen, schichtet etwa 100 derselben zwischen Pergamentblättern und dehnt sie zwischen diesen durch Bearbeiten mit schweren Hämmern immer mehr aus. Sobald eine gewisse Ausdehnung erreicht ist, werden die Blättchen mehrmals getheilt und nun zwischen Goldschlägerhäutchen — die äussere, vom Fette befreite Haut des Blinddarms vom Ochsen, das Buch des Rindes, — durch schwere Hämmer vollkommen dünn geschlagen.

Es lässt sich eine so grosse Ausdehnung des Silbers ermöglichen, dass 1000 qcm nur 0,15 g wiegen. Zur medicinischen Verwendung gelangt in der Regel der bei der Blattsilberbereitung resultirende Abfall.

Das Silber bildet mit Sauerstoff das S i l b e r o x y d Ag_2O, von welchem sich die Salze des Silbers ableiten lassen.

Silberoxyd, Ag_2O, wird durch Fällung löslicher Silbersalze mit Kali- oder Natronhydrat als brauner Niederschlag erhalten, der sich in Salpetersäure und auch in Ammoniak leicht löst. Seinem chemischen Verhalten nach ist dieser Körper eine starke Base; er fällt z. B. aus Cuprinitrat-Lösungen Kupferoxyd aus (s. Silbernitrat). In feuchtem Zustande bläut er rothes Lackmuspapier.

Beim Glühen zerfällt das Silberoxyd in Silber und Sauerstoff.



$$Ag_2O = Ag_2 + O.$$

Durch Auflösen von Silberoxyd in Ammoniakflüssigkeit entsteht das ungemein gefährliche K n a l l s i l b e r.

Silberhydroxyd, $AgOH$, ist wahrscheinlich im feuchten Silberoxyd enthalten, aber noch nicht in reinem Zustande dargestellt worden.

Silberchlorid, $AgCl$, *Argentum chloratum*, C h l o r s i l b e r, kommt natürlich als H o r n s i l b e r vor. Künstlich wird es erhalten durch Versetzen einer Silbersalzlösung mit Salzsäure oder einem löslichen Chlorid. Es ist ein weisser, käsiger Niederschlag, der in Salpetersäure unlöslich ist, sich dagegen leicht in Ammoniak, Cyankalium und Natriumthiosulfat unter Bildung löslicher Doppelsalze löst. Durch die Einwirkung des Lichtes wird es leicht violett gefärbt. Beim Erhitzen auf etwa 260° schmilzt es zu einer gelben Flüssigkeit, welche beim Erkalten hornartig erstarrt (daher der Name Hornsilber).

Silberbromid, $AgBr$, *Argentum bromatum*, wird aus Silbersalzlösungen durch lösliche Bromide (KBr) gefällt. Es ist ein dem Silberchlorid ähnlicher weisser Niederschlag mit einem Stich ins Gelbe, der in Ammoniak etwas schwieriger löslich, in Salpetersäure aber unlöslich ist.

Silberjodid, AgJ, *Argentum jodatum*, J o d s i l b e r, wird aus Silbersalzlösungen durch lösliche Jodide (z. B. KJ) gefällt. Es ist

ein gelber Niederschlag, der in Salpetersäure und in Ammoniak unlöslich ist.

Silbercyanid, AgCN, *Argentum cyanatum*, Cyansilber, wird aus Silbersalzlösungen durch Zusatz von Kaliumcyanid gefällt. Es ist ein weisser, käsiger, dem Chlorsilber sehr ähnlicher Niederschlag, wie dieses in Salpetersäure unlöslich, dagegen in Ammoniak und in Cyankalium leicht löslich, indem es mit letzterem das lösliche Doppelsalz AgCN . KCN bildet. Bei der Darstellung des Silbercyanides ist also ein Ueberschuss von Cyankalium zu vermeiden. Vom Silberchlorid unterscheidet es sich dadurch, dass es beim Glühen in metallisches Silber und flüchtiges Cyangas zerfällt, während Silberchlorid unzersetzt schmilzt.

Silbersulfat, Ag_2SO_4, *Argentum sulfuricum*, schwefelsaures Silber, wird durch Auflösen von Silber in conc. heisser Schwefelsäure erhalten. Es krystallisirt in kleinen rhombischen Prismen und ist erst in etwa 90 Th. Wasser löslich.

Silbernitrat, $AgNO_3$, *Argentum nitricum*, Höllenstein, salpetersaures Silber. Dieses wichtige Präparat wäre am einfachsten durch Auflösen von reinem Silber in reiner Salpetersäure zu erhalten. Indessen ist reines Silber nur schwierig zu bekommen; es wird daher aus öconomischen Gründen die Darstellung aus Werksilber vorgezogen.

Man löst Werksilber in conc. reiner Salpetersäure unter mässiger Erwärmung auf und dampft dann die, Silbernitrat und Cuprinitrat enthaltende Lösung zur Trockne. Um nun das Kupfer zu entfernen, kann man sich mit Vortheil zweier Methoden bedienen: 1) Man erhitzt das Salzgemisch längere Zeit bei dunkler Rothgluth. Dabei zersetzt sich das Cuprinitrat in Cuprioxyd und niedrige Oxydationsstufen des Stickstoffs, während das Silbernitrat unverändert bleibt.



$$Cu(NO_3)_2 = CuO + N_2O_3 + 2\,O.$$

Nach dem Erkalten löst man die Schmelze in Wasser, trennt das Cuprioxyd durch Filtration, dampft die Silbernitratlösung bis zum Salzhäutchen ein und lässt krystallisiren.

2) Man löst Silber in reiner Salpetersäure, dampft die Lösung zur Trockne, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und versetzt die Lösung in der Siedehitze so lange mit frisch gefälltem, reinem Silberoxyd, bis eine abfiltrirte Probe auf Zusatz von Ammoniak nicht mehr blau wird, also kein Kupfer mehr enthält. Das Silberoxyd fällt nämlich als starke Base das Cuprinitrat als Cuprioxyd aus und geht selbst als Silbernitrat in Lösung.



$$Cu\begin{vmatrix} NO_3 \\ NO_3 \end{vmatrix} + Ag_2 \Big| O = CuO + 2AgNO_3.$$

Die Flüssigkeit wird nun filtrirt und, nach dem Eindampfen, zur Krystallisation gebracht.

Das Silbernitrat krystallisirt aus Wasser in grossen rhombischen, dem Kalisalpeter isomorphen Tafeln ohne Krystallwasser. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur in 0,6 Th. Wasser oder 10,2 Th. Weingeist löslich. Die wässrige Lösung reagirt neutral. Auf 200° erhitzt, schmilzt es unzersetzt und kann dann leicht in (vergoldete eiserne) Formen ausgegossen werden. Silbernitrat coagulirt Eiweisslösung.

Arg. nitric. in baculis. Die Stangen zeigen auf dem Bruch ein krystallinisches, radial angeordnetes Gefüge. Sie sind ziemlich spröde und brechen leicht. Wenn es verlangt werden sollte, kann ihnen durch Zusatz von 2—3% Silberchlorid oder Bleichlorid eine grössere Festigkeit verliehen werden. Durch Berührung mit Staub wird das Silbernitrat, namentlich unter gleichzeitigem Einflusse des Tageslichtes, geschwärzt, d. h. theilweise zu metallischem Silber reducirt. Es empfiehlt sich daher die Anwendung sehr gut schliessender, vor Licht geschützter Gefässe.

Prüfung. Man erkennt: Freie Salpetersäure an der sauren Reaction der wässrigen Lösung; Kupfer an der Blaufärbung beim Uebersättigen mit Ammoniakflüssigkeit; Blei an weisser Trübung beim Versetzen der heissen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure. Alkalien: man fällt alles Silber durch Salzsäure aus und verdampft das Filtrat: es darf kein Rückstand hinterbleiben.

Argentum nitricum cum Kalio nitrico. Unter diesem Namen ist ein durch Zusatz von Kalisalpeter so zu sagen verdünnter Höllenstein recipirt, der früher unter dem Namen Lapis mitigatus bekannt war. Das Präparat wird durch Zusammenschmelzen von 1 Th. Arg. nitricum und 2 Th. Kalisalpeter dargestellt und kommt ebenfalls in Form von Stangen im Handel vor. Es unterscheidet sich von dem reinen Höllenstein äusserlich dadurch, dass es nicht wie dieser durchscheinend, sondern porzellanartig ist. Ferner fehlt ihm die radial krystallinische Structur, endlich ist es dem Schwarzwerden durch Reduction bei weitem mehr ausgesetzt als das reine Präparat. Die Prüfung des Arzneibuches beschränkt sich auf eine Feststellung des Silbergehaltes; cf. Maassanalyse.

Anwendung. Von allen Silbersalzen findet nur das Silbernitrat medicinische Verwendung. Man benutzt es in Substanz als Aetzmittel auf Grund seiner eiweisscoagulirenden Eigenschaft, ferner in Lösung als Antiphlogisticum und Adstringens. Innerlich namentlich bei Magen- und Darmcatarrhen. Grösste Einzelgabe 0,03 g; grösste Tagesgabe 0,2 g. Der andauernde innere Gebrauch hat Verfärbung der Haut (Argyrosis) zur Folge durch Ablagerung von metall. Silber in den Hautschichten. Lösungen sind stets „*ad vitrum nigrum*" zu verschreiben. *Argent. nitric. c. Kalio nitr.* wird lediglich zu milden Aetzungen, niemals innerlich verordnet.

Silbersulfid, Ag_2S, kommt natürlich als Silberglanz vor und kann künstlich durch Behandeln einer Silberlösung mit Schwefelwasserstoff als schwarzer, amorpher Niederschlag erhalten werden. Es ist in Wasser und Ammoniak unlöslich, dagegen, etwas schwierig allerdings, in conc. Salpetersäure, sehr leicht in Cyankalium löslich. Diese Verbindung bildet sich bei dem sog. „Anlaufen" von silbernen Gegenständen, z. B. beim Essen von Eiern mit silbernen Löffeln durch die in den Eiern vorhandenen Schwefelverbindungen.

Silbercarbonat, Ag_2CO_3, bildet sich durch Versetzen eines Silbersalzes mit Natriumcarbonat als weisser Niederschlag. Beim Glühen verwandelt es sich successive in Silberoxyd und metallisches Silber.

Ueber technische Verwendung des Silbers.

Seiner Beständigkeit und seiner hohen Politurfähigkeit wegen dient das Silber als Material für sehr viele Gebrauchs- und Schmuckgegenstände. Es wird zu diesem Zwecke, wie schon erwähnt, mit Kupfer legirt. Indessen besitzen Legirungen, in denen 15% und mehr Kupfer enthalten sind, nicht mehr die reinweisse Farbe des Silbers. Um aus solchen Legirungen dargestellten Gegenständen wenigstens an ihrer Oberfläche ein silberweisses Aussehen zu geben, werden dieselben bei Luftzutritt stark geglüht. Es verwandelt sich hierbei das in den oberen Schichten enthaltene Kupfer in Kupferoxyd, welches durch Sieden in verdünnter Schwefelsäure herausgelöst wird. Der nunmehr reines Silber enthaltenden matten Oberfläche kann durch Poliren der erwünschte Glanz ertheilt werden.

Versilberung. Die älteste Art der Versilberung ist die sog. Feuerversilberung. Sie wird in der Weise ausgeführt, dass die zu versilbernden Gegenstände (aus Metallen oder Legirungen) vermittelst einer Bürste mit flüssigem Silberamalgam überzogen und hierauf in einem Ofen bis zur Verflüchtigung des Quecksilbers erhitzt werden. Der nun matt aussehenden Silberschicht kann durch Poliren, wozu Blutstifte — Lapis haematites — angewendet werden, der nöthige Glanz ertheilt werden. — Gegenwärtig findet viel häufigere Anwendung die galvanische Versilberung. Sie beruht dar-

auf, dass durch den galvanischen Strom aus silberhaltigen Flüssigkeiten Silber am negativ elektrischen Pole ausgeschieden wird. Indem man nun den zu versilbernden Gegenstand in eine silberhaltige Flüssigkeit, am besten eine Auflösung von Silbercyanid in Cyankalium AgCN . KCN, und mit der negativen Elektrode in Verbindung bringt, schlägt sich auf diesem eine dünne Schicht von metallischem Silber nieder, der gleichfalls durch Poliren Glanz ertheilt werden kann.

Um Glas zu versilbern, bedeckt man es mit einer schwach ammoniakalischen Silberlösung, der man gewisse reducirende Substanzen, z. B. Aldehyd (s. diesen), Milchzucker, Weinsäure zusetzt. Unter richtig gewählten Bedingungen erhält man einen glänzenden Silberüberzug (Silberspiegel).

Photographie. Sehr erhebliche Quantitäten von Silber finden gegenwärtig in der Form von Silbernitrat Verwendung für photographische Zwecke. Die Herstellung photographischer Bilder beruht auf dem Umstande, dass die Halogenderivate des Silbers AgCl, AgBr, AgJ, durch directes Licht je nach der Intensität der Lichteinwirkung eine grössere oder geringere Reduction zu metallischem Silber erfahren. — Eine Glasplatte wird mit einer dünnen Schicht Collodium überzogen, in welchem etwas Jodkalium oder Bromkalium gelöst ist. Nachdem das Häutchen getrocknet ist, wird die Platte mit der präparirten Seite in eine Silbernitratauflösung (Silberbad) gebracht und auf ihr so eine Schicht von Silberjodid AgJ erzeugt. Sobald das mechanisch anhaftende Silbernitrat durch Abspülen mit destillirtem Wasser beseitigt wurde, kann die Platte sofort zur Aufnahme verwendet werden. Sie gelangt in die Camera obscura und wird in dieser der Einwirkung des Bildes (Lichtes) ausgesetzt. Die vom Lichte getroffenen Stellen werden zu Metall reducirt, die nicht belichteten Stellen bleiben unangegriffen. Gegenwärtig lässt man die Einwirkung des Lichtes nicht so lange andauern, bis das Licht ein wirklich sichtbares Bild erzeugt hat, sondern nur so lange, bis die vom Licht getroffenen Stellen durch geeignete Agentien reducirt werden können. Die so erhaltenen Bilder fallen schärfer aus. Man bringt also die belichtete Platte, um das Bild „hervorzurufen", in eine Lösung von Eisensulfat oder Pyrogallussäure, wodurch die vom Licht getroffenen Stellen zu metallischem Silber reducirt werden. Das Bild ist nun „entwickelt"; indessen darf es in diesem Zustande noch nicht dem Tageslicht ausgesetzt werden, welches auf die noch unangegriffenen Stellen gleichfalls reducirend wirken würde. Es muss zuvor „fixirt" werden, d. h. in eine Auflösung von Cyankalium oder Natriumthiosulfat gebracht werden, welche das noch unveränderte Halogensilber, nicht aber das reducirte metallische Silber löst. Die Platte zeigt nun ein Bild, auf welchem die hellen Partien des Objectes dunkel, die dunklen dagegen hell erscheinen. Es ist das Negativ, welches zum Schutze gegen äussere Verletzungen mit einer Firnissschicht überzogen zu werden pflegt. Um von einem solchen Negativ ein positives Bild zu bekommen, hinterklebt man es mit sogenanntem photographischem Papier, welches einen dünnen Ueberzug von Halogensilber enthält, und setzt es der Einwirkung des Tageslichtes aus. Im Uebrigen verfährt man genau wie mit dem Negativ also: das Bild wird hervorgerufen, fixirt u. s. w. Etwaigen unvollkommenen Stellen wird durch „Retouchiren" nachgeholfen. — Um gewisse Abtönungen in der Farbe des Bildes hervorzubringen, bedienen sich die Photographen verschie-

dener Mittel, deren Aufzählung ausserhalb des Rahmens dieses Buches liegt. Es sei nur erwähnt, dass das häufig in den Apotheken von Photographen geforderte Chlorgold oder Chlorgoldchlornatrium zu einer braunen Tönung verwendet wird.

Reactionen auf Silberverbindungen.

Salzsäure fällt weisses, käsiges Chlorsilber, das in Salpetersäure unlöslich, in Ammoniak leicht löslich ist. — Jodkalium fällt gelbes Jodsilber, das in Salpetersäure, sowie in Ammoniak unlöslich ist. — Chromsaure Salze fällen rothes Silberchromat Ag_2CrO_4, welches in Ammoniak und in Salpetersäure leicht löslich ist.

Quecksilber.

Hg = 200.

Das Quecksilber (*Hydrargyrum*) kommt in der Natur zuweilen gediegen vor, hauptsächlich aber findet es sich als Schwefelquecksilber oder Zinnober HgS in Almaden in Spanien, Idrya in Illyrien, Mexico, Peru, China und Japan.

Die Gewinnung des metallischen Quecksilbers aus dem Zinnober ist eine sehr einfache. Die zerkleinerten Erze werden bei Luftzutritt in Flammöfen geröstet, wobei der Schwefel zu Schwefligsäureanhydrid verbrennt, und das sich verflüchtigende metallische Quecksilber in Kammern aufgefangen und verdichtet wird.



$$HgS + O_2 = SO_2 + Hg.$$

Bisweilen werden auch die Zinnobererze unter Zusatz von Kalk und Eisen aus gusseisernen Retorten destillirt, wobei dann der Schwefel sich mit dem Kalk oder dem Eisen verbindet, z. B.



$$HgS + CaO = CaS + Hg + O.$$

Das gewöhnliche Quecksilber des Handels ist niemals ganz rein, sondern enthält stets geringe Mengen von anderen Metallen gelöst, z. B. Zinn, Blei, Kupfer. (Durch Destillation mit Kalk oder Eisen gewonnenes Quecksilber enthält diese Verunreinigungen nicht.) Um es zu reinigen, giesst man es in dünnem Strahle durch eine hohe Schicht kalter Salpetersäure, oder man schüttelt es mit einem Gemisch von Kaliumbichromat und Schwefelsäure. Durch beide Operationen werden die leichter oxydirbaren Verunreinigungen aufgelöst und das Quecksilber von ihnen befreit. Letzteres wird

hierauf in einer Porzellanschale einem starken Wasserstrahle ausgesetzt und schliesslich mit Filtrirpapier getrocknet und durch Leder gepresst. — Bisweilen aber lässt sich das Quecksilber auf diesem einfachen Wege nicht reinigen. In solchen Fällen führt nur eine Destillation desselben nach vorhergegangener Oxydation der verunreinigenden Metalle zum Ziel.

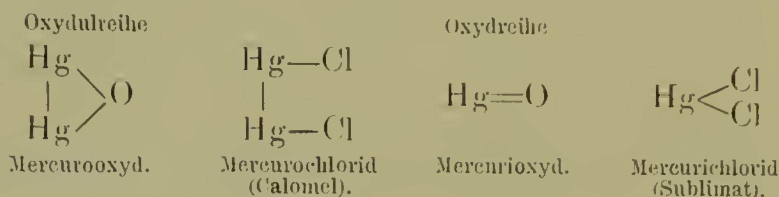
Das Quecksilber ist das einzige bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Metall. Sein spec. Gewicht beträgt bei mittlerer Temperatur = 13,50. Auf — 40° abgekühlt, erstarrt es und krystallisirt. Bei + 360° siedet es, verdampft aber schon bei gewöhnlicher Temperatur in nicht unerheblichem Grade. In reinem Zustande behält es an der Luft seine glänzende Oberfläche bei. Unreines Quecksilber ist mit einem grauen Häutchen bedeckt und hinterlässt beim Rollen über Papier eine gefärbte „Spur“. Von mechanischen Unreinigkeiten kann man es mittelst Filtration durch ein trockenes, an seinem Grunde mit einer feinen Nadel durchstochenes Filter befreien.

An der Luft etwas unterhalb seines Siedepunktes erhitzt, verwandelt es sich allmählig in rothes Quecksilberoxyd. Durch dieses Experiment entdeckte Lavoisier den Sauerstoff und stürzte die phlogistische Theorie. In Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure ist es unlöslich. Conc. heisse Schwefelsäure löst es zu schwefelsaurem Quecksilberoxyd, verdünnte kalte Salpetersäure zu salpetersaurem Quecksilberoxydul, conc. heisse Salpetersäure aber zu salpetersaurem Quecksilberoxyd. Mit Chlor, Brom, Jod verbindet es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur und ist daher vor ihrer Einwirkung sorgfältig zu schützen. Desgleichen verbindet es sich direct mit Schwefel. Ferner besitzt das Quecksilber die Eigenschaft, die meisten Metalle (mit Ausnahme des Eisens z. B.) aufzulösen; je nach der Menge des vorhandenen Quecksilbers sind die resultirenden Amalgame flüssig oder fest. Beim Erhitzen derselben wird das Quecksilber wieder verflüchtigt. Man hüte sich, regulinisches Quecksilber, wie das bisweilen geschieht, auch nur tropfenweise in Wasserabflüsse zu giessen; die aus Blei gefertigten Leitungsröhren werden unfehlbar zerstört.

Anwendung. Metallisches Quecksilber wird meist in der Form der grauen Salbe (Unguentum Hydrarg. cinereum) verwendet. Grössere Mengen 250 bis 500 g in den Magen gebracht, rollen vermöge ihrer spec. Schwere unverändert durch den Darm. Daher bei Ileus angewendet.

Das Quecksilber bildet zwei Reihen von Verbindungen, Mercuro- oder Oxydulverbindungen, welche sich vom Quecksilber-

oxydul Hg_2O, und Mercuri- oder Oxydverbindungen, welche sich vom Quecksilberoxyd HgO ableiten lassen. Die Constitution der beiden Oxyde lässt sich wie folgt graphisch ausdrücken.



Mercuro- oder Quecksilberoxydulverbindungen.

Mercurooxyd, Hg_2O, Quecksilberoxydul, *Hydrarg. oxydulatum nigr.* Wird durch Ausfällen eines löslichen Quecksilberoxydulsalzes (z. B. Mercuronitrat) mit Kali- oder Natronhydrat als schwarzer Niederschlag erhalten. In trocknem Zustande bildet es ein schwarzes, in Salpetersäure leicht lösliches Pulver. Durch Einfluss des Lichtes zersetzt es sich leicht in Quecksilber und rothes Quecksilberoxyd $Hg_2O = Hg + HgO$ und muss daher vor Licht geschützt aufbewahrt werden. Es war früher officinell.

Mercurochlorid, Hg_2Cl_2, Quecksilberchlorür, *Hydrargyrum chloratum (mite), Calomel,* kommt in der Natur als Quecksilberhornerz krystallisirt vor. Künstlich wird es dargestellt durch Sublimation eines innigen Gemenges von Mercurichlorid (Sublimat) und Quecksilber



$$HgCl_2 + Hg = Hg_2Cl_2$$

oder durch Sublimation eines Gemenges von schwefelsaurem Quecksilberoxyd, Quecksilber und Kochsalz (s. Sublimat)



$$HgSO_4 + Hg + 2\,NaCl = Na_2SO_4 + Hg_2Cl_2.$$

Man erhält es durch Sublimation in grossen, durchsichtigen Massen von strahlig krystallinischem Gefüge, welche denen des Mercurichlorids (Sublimats) sehr ähnlich sehen. Beide können aber leicht dadurch unterschieden werden, dass Calomel beim Ritzen mit dem Fingernagel einen gelben Strich, Sublimat bei gleicher Behandlung einen weissen Strich giebt. — Die durch Sublimation erhaltenen krystallinischen Massen werden gepulvert und, um das stets anwesende Mercurichlorid zu entfernen, so lange mit heissem Wasser ausgesüsst, als dieses noch etwas Lösliches aufnimmt. Der

so gereinigte Calomel wird hierauf geschlämmt, bei sehr gelinder Wärme getrocknet und kommt nun als schweres weissgelbliches Pulver unter dem Namen *Hydrarg. chloratum mite praeparatum* oder *laevigatum* in den Handel. Ausser diesem präparirten Calomel kommen noch zwei andere Präparate vor.

Hydrargyrum chloratum vapore paratum oder Calomel à la vapeur. Es wird gewonnen, indem man Calomeldämpfe und Wasserdämpfe zusammentreffen lässt. Durch die plötzliche Abkühlung verdichtet sich der Calomel zu einem Krystallpulver von so feiner Vertheilung, wie man sie durch mechanische Zerkleinerung nicht erlangen kann. In therapeutischer Beziehung ist der Wirkungswerth beider Präparate nicht der gleiche. Der Calomel à la vapeur wirkt seiner feineren Vertheilung wegen bedeutend energischer als der präparirte und darf nur dispensirt werden, wenn er als solcher ausdrücklich verordnet wurde.

Ein noch feiner vertheiltes Präparat als das vorhergehende ist das *Hydrargyrum chloratum via humida paratum.* Es wird dargestellt durch Fällen einer verdünnten Mercuronitratlösung mit Kochsalz und bildet ein weisses Krystallpulver von höchst feiner Vertheilung. In therapeutischer Beziehung gilt für dasselbe ebenfalls das für Calomel à la vapeur Gesagte, nur noch in höherem Maasse. —

Das Mercurochlorid ist in Wasser und Weingeist und auch in verdünnten Säuren unlöslich. Beim Uebergiessen mit Ammoniak schwärzt es sich unter Bildung von Mercurochloramid $Hg_2Cl\,NH_2$ [1]),



es ist dies die dem weissen Präcipitat entsprechende Verbindung der Oxydulreihe.

Beim Erhitzen verflüchtigt sich das Mercurochlorid, ohne vorher zu schmelzen, vollkommen. Unter dem Einfluss des Lichtes zersetzt es sich



$$Hg_2Cl_2 = HgCl_2 + Hg$$

---

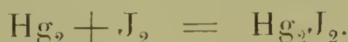
[1]) Der einwerthige Rest des Ammoniaks — NH_2 heisst Amidrest oder Amidgruppe.

leicht in Quecksilber und Mercurichlorid und muss daher vor Licht geschützt aufbewahrt werden.

Prüfung. Man erkennt: Erdcarbonate, z. B. Kreide, am Hinterbleiben eines Rückstandes beim Erhitzen; weissen Präcipitat = Hydrarg. praec. alb. (als Verwechslung) am Entwickeln von Ammoniak beim Erhitzen mit Natronlauge; Gehalt an Mercurichlorid an der Trübung des wässrigen Auszuges durch Silbernitrat und an der Schwärzung durch Schwefelwasserstoffwasser.

Anwendung. In kleinen Dosen zeigt Calomel innerlich allgemeine Quecksilberwirkung, grössere Dosen wirken abführend. Wird von Kindern besser vertragen als von Erwachsenen. Bei innerer Darreichung *cave* Chloride, Bromide, Jodide wegen der Bildung löslicher Quecksilbersalze. Aeusserlich namentlich bei syphilitischen Affectionen. *Hydrarg. chlorat. vapore paratum* wirkt innerlich sehr viel stärker als *Hydrarg. chlorat.* und wird nur äusserlich in der Augenpraxis angewendet.

Mercurojodid, Hg_2J_2, Quecksilberjodür, *Hydrarg. jodatum flavum.* Durch Fällen einer Quecksilberoxydullösung mit Jodkalium wird niemals ein reines Präparat von constanter Zusammensetzung erhalten. Es wurde daher früher dargestellt durch Zusammenreiben von 8 Th. reinem Quecksilber und 5 Th. Jod mit Hülfe von etwas Spiritus. Das Reiben ist fortzusetzen, bis mit der Loupe keine Quecksilberkügelchen mehr zu entdecken sind. Darauf wird das grüngelbliche Pulver so lange mit Alkohol ausgewaschen, bis es nichts Lösliches mehr an denselben abgiebt. Es hat dies den Zweck, das Mercurijodid (Hydr. bijodat. rubr.), welches sich stets in geringen Mengen bildet und in Alkohol löslich ist, zu entfernen. Das ausgewaschene Präparat wird hierauf im Dunklen bei gelinder Wärme getrocknet.



$$Hg_2 + J_2 = Hg_2J_2.$$

Es ist ein gelblich grünes, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches, in Jodkaliumlösung aber leicht lösliches Pulver. Unter dem Einfluss des Lichtes zerfällt es, ähnlich wie der Calomel, in Quecksilber und Mercurijodid (Hydr. bijodat. rubr.) und muss daher vor Licht geschützt aufbewahrt werden.



$$Hg_2J_2 = Hg + HgJ_2.$$

Als Antisyphiliticum angewendet.

Mercuronitrat, $Hg_2(NO_3)_2$, salpetersaures Quecksilberoxydul, *Hydrargyrum oxydulatum nitricum*, wird durch Einwirkung

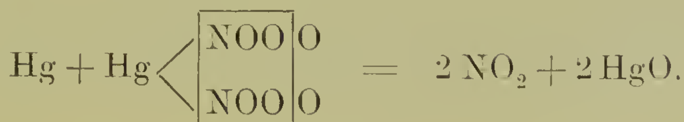
von kalter verdünnter Salpetersäure auf einen Ueberschuss von Quecksilber erhalten und krystallisirt in weissen Krystallen. — In schwach salpetersaurem Wasser löst sich dieses Salz unverändert (in der Kälte) auf; durch reines Wasser aber wird es zerlegt in ein saures lösliches Salz und ein basisches unlösliches, welches letztere in Form gelber Krystalle sich abscheidet. Nur selten äusserlich, zu cosmetischen Waschungen verordnet.

Mercuri- oder Quecksilberoxydverbindungen.

Mercurioxyd, HgO, Quecksilberoxyd, ist in zwei Modificationen, als krystallinisches und amorphes bekannt.

Hydrarg. oxydatum (rubrum), die krystallinische Modification, wurde früher durch andauerndes Erhitzen von Quecksilber an der Luft unterhalb seines Siedepunktes erhalten. Gegenwärtig gewinnt man es auf bequemere Weise.

Quecksilber wird in conc. heisser Salpetersäure gelöst. Das entstandene Mercurinitrat wird zur Trockne verdampft und, mit einem gleichen Gewicht Quecksilber innig gemischt, in einem Porzellantiegel andauernd schwach erhitzt, bis es eine dunkelviolette Färbung annimmt und Oxyde des Stickstoffs nicht mehr entweichen. Die nach dem Erkalten wieder roth aussehende Masse wird gepulvert und mit dünner Kalilauge angerieben, nach einiger Zeit auf einem Tuche gesammelt, gut ausgewaschen, geschlämmt und bei sehr gelinder Wärme getrocknet. — Schon durch Glühen von Mercurinitrat allein würde Quecksilberoxyd erhalten werden, der Quecksilberzusatz geschieht aus öconomischen Rücksichten, um den sonst unbenutzt entweichenden Sauerstoff der Stickoxyde zu verwerthen.



$$Hg + Hg\left\langle \begin{array}{|c|}NOO\\NOO\end{array}\begin{array}{l}O\\O\end{array}\right. = 2\,NO_2 + 2\,HgO.$$

Das Anreiben mit Kalilauge hat den Zweck, basisches Mercurinitrat zu zersetzen, welches, da man das Erhitzen nicht bis zur Gluth steigern darf, stets in dem Glühproduct enthalten ist.

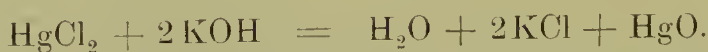
Das krystallinische Quecksilberoxyd bildet ein schweres, rothes Pulver, das unter dem Mikroskop deutlich Krystallform erkennen lässt. Beim Erhitzen färbt es sich dunkelviolett, nimmt aber während des Erkaltens seine ursprüngliche Farbe wieder an. Beim Glühen zerfällt es in Quecksilber und Sauerstoff und ist bei anhaltendem Glühen vollkommen flüchtig. Nimmt man das Erhitzen

in einem Probirrohr vor, so scheiden sich an den kälteren Stellen desselben glänzende Quecksilberkügelchen ab. — In Salzsäure löst es sich zu Mercurichlorid, in Salpetersäure zu Mercurinitrat. Von der amorphen oder gelben Modification unterscheidet es sich dadurch, dass es von Oxalsäure nicht gelöst, bezw. nicht in weisses Quecksilberoxalat verwandelt wird.

Prüfung. Es soll unter Spaltung in Quecksilber und Sauerstoff beim Erhitzen vollkommen flüchtig sein. — Wird 1 g des Quecksilberoxydes mit einer Mischung von 2 ccm Wasser und conc. Schwefelsäure gemengt, so darf, wenn man nach dem Erkalten 1 ccm Eisensulfatlösung auf dieses Gemisch schichtet, keine braune Zone sich bilden. Das Eintreten der Reaction würde Salpetersäure anzeigen, die leicht als basisches Mercurinitrat zugegen sein kann. Eine 1procentige, mit Hülfe von Salpetersäure bereitete Lösung sei klar (Trübung = metall. Quecksilber), und darf auf Zusatz von Silbernitrat nur schwach opalesciren. Ein geringer Chlorgehalt ist also gestattet.

Hydrargyrum oxydatum via humida paratum. Die gelbe oder amorphe Modification des Quecksilberoxydes wird nach einer von dem Arzneibuch angegebenen Vorschrift wie folgt bereitet: Eine filtrirte Lösung von 2 Th. Mercurichlorid (Sublimat) in 20 Th. Wasser wird allmählig in eine kalte und nöthigenfalls gleichfalls filtrirte Mischung von 6 Th. officineller Natronlauge und 10 Th. Wasser eingetragen. Es ist dabei Sorge zu tragen, dass die Temperatur der Mischung 30° C. nicht übersteigt. Der entstehende gelbe Niederschlag wird nach dem Absetzen mit warmem Wasser gehörig ausgewaschen, auf einem Tuche oder Filter gesammelt und bei etwa 30° C. getrocknet.

Erwähnt sei, dass die Quecksilberlösung in die Natronlauge einzugiessen ist und nicht umgekehrt, da sonst bei dem anfangs vorhandenen Ueberschuss von Quecksilbersalz Gelegenheit zur Bildung von basischem Quecksilberchlorid (Quecksilberoxychlorid $HgCl_2 . HgO$) gegeben ist.



$$HgCl_2 + 2\,KOH = H_2O + 2\,KCl + HgO.$$

Die Prüfung dieses Präparates erfolgt auf die nämliche Weise, wie unter Hydrargyrum oxydatum rubrum angegeben, mit der Modification, dass es beim Schütteln mit 10procentiger Oxalsäurelösung sich in weisses Quecksilberoxalat umwandeln soll. Es unterscheidet sich hierdurch characteristisch die amorphe, gelbe Modification von der krystallinischen rothen.

Anwendung. Quecksilberoxyd wirkt auf Schleimhäute und Geschwürsflächen ätzend und zeigt, namentlich in Folge der Resorption durch Hülfe des in den Gewebssäften vorhandenen Chlornatriums allgemeine Quecksilberwirkung. Meist äusserlich in Salbenform bei syphilitischen oder schlecht

heilenden Geschwüren. Die gelbe Modification *Hydr. oxyd. via humida parat.* findet nur in der Augenheilkunde Verwendung bei Blepharitis etc.

Das **Mercurihydroxyd** ist nicht bekannt; wo dasselbe, wie beim Fällen von Mercurisalzlösungen mit ätzenden Alkalien, entstehen sollte, zerfällt es sofort in Mercurioxyd und Wasser $Hg(OH)_2 = HgO + H_2O$.

Mercurichlorid, $HgCl_2$, Quecksilberchlorid, *Hydrargyrum bichloratum (corrosivum)*, Sublimat. Wird technisch dargestellt durch Sublimation eines Gemenges von Mercurisulfat und Kochsalz. Die Reaction erfolgt nach der Gleichung



$$HgSO_4 + 2\,NaCl = Na_2SO_4 + HgCl_2.$$

Durch die Sublimation wird das Mercurichlorid in Form weisser durchscheinender, krystallinischer Krusten erhalten, die denen des Calomels sehr ähnlich sehen, aber beim Ritzen mit dem Fingernagel einen weissen Strich geben. Der so gewonnene Sublimat ist noch nicht ganz rein, sondern meist noch mit geringen Mengen Calomel und Arsen verunreinigt. Um diese zu entfernen, wird er einer nochmaligen vorsichtigen Sublimation unterworfen und kommt dann als Hydrargyrum bichloratum resublimatum in den Handel. Kleinere Mengen können im Laboratorium sehr zweckmässig durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt werden.

Der Aetzsublimat kommt im Handel entweder in Form compacter Massen oder in kleinen glänzenden Krystallen vor. Beim Zerreiben giebt er ein rein weisses Pulver und unterscheidet sich dadurch von Calomel, der beim Pulvern stets eine gelbliche Farbe annimmt. Er ist in etwa 12 Th. Wasser von mittlerer Temperatur oder in 3 Th. siedenden Wassers löslich; die Lösung reagirt sauer, wird aber durch Zusatz von Kochsalz neutral. Er löst sich ferner in 3 Th. Weingeist oder in 4 Th. Aether. In Substanz wird er vom Lichte nicht zersetzt, die wässrige Lösung aber trübt sich unter dem Einfluss des Lichtes allmählig durch Ausscheidung von Calomel. Mit Eiweiss giebt der Aetzsublimat eine unlösliche Verbindung, die aber in Kochsalz löslich ist. Als Gegenmittel gegen Sublimat ist daher rohes Eiweiss zu empfehlen.

Für die niedrig organisirten Thiere ist er schon in sehr geringen Mengen ein tödtliches Gift. Man benutzt ihn daher zum

Imprägniren von Herbarien, Käfer- und Schmetterlingssammlungen, ausgestopften Thieren, zum Tödten von Bakterien etc., um Würmer, Milben und anderes Ungeziefer fernzuhalten. Durch reducirende Agentien, z. B. Zinnchlorür, wird er successive zu Mercurochlorid (Calomel) und metallischem Quecksilber reducirt.

Prüfung. Es seien krystallinische Stücke, die beim Zerreiben ein weisses Pulver geben. Erhitzt sollen sie erst schmelzen und schliesslich ohne Rückstand sich verflüchtigen. — Die wässrige Lösung soll schwach sauer reagiren, auf Zusatz von Chlornatriumlösung aber neutral werden. Es ist eine Eigenthümlichkeit des Sublimates, dass Chloralkalien die saure Reaction desselben aufheben. — In der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung soll Silbernitrat einen käsigen weissen Niederschlag von Chlorsilber hervorbringen, Schwefelwasserstoff schwarzes Mercurisulfid fällen. Die bis hierher angegebenen Reactionen bezwecken, die Identität des Präparates festzustellen.

Wird aus der wässrigen Lösung alles Quecksilber durch Schwefelwasserstoff gefällt, so soll das Filtrat farblos sein und beim Verdampfen keinen Rückstand hinterlassen. Ein solcher könnte herrühren durch vielleicht zufällige Verunreinigung mit Salzen der Alkalien oder alkalischen Erden. — Wird das bei der letzten Operation erhaltene schwarze Mercurisulfid mit Ammoniak digerirt und filtrirt, so darf das mit Salzsäure angesäuerte Filtrat auf Zusatz von Schwefelwasserstoff keine Fällung oder Färbung, von gelbem Arsentrisulfid herrührend, zeigen.

Anwendung. Sublimat gehört zu den stärksten Aetzgiften, ausserdem ist es ein Desinficiens, endlich zeigt es die allgemeinen Wirkungen des Quecksilbers. Man benutzt es als Desinficiens in wässrigen Lösungen (1 : 1000 bis 5000), innerlich bei Syphilis (grösste Einzelgabe 0,02 g, grösste Tagesgabe 0,1 g); äusserlich in verschiedenen Formen zu den verschiedensten Zwecken.

Alembrothsalz, Ammoniumquecksilberchlorid, $HgCl_2 \cdot 2\,NH_4Cl + 2\,H_2O$, krystallisirt aus Lösungen von 1 Th. Ammoniumchlorid und 2 Th. Mercurichlorid. Ist in Wasser leicht löslich und reagirt neutral. Daher als nicht reizender Ersatz der Sublimatlösungen empfohlen.

Mercurichloramid, $HgClNH_2$, *Hydrargyrum praecipitatum album*, weisser Quecksilber-Präcipitat. Zur Darstellung dieses Präparates hat das Arzneibuch eine Vorschrift gegeben, welche streng einzuhalten ist, da schon geringe Abweichungen ein Präparat von anderer Zusammensetzung ergeben.

2 Th. Mercurichlorid werden in 40 Th. warmem Wasser gelöst und in die filtrirte Lösung nach dem Erkalten 3 Th. Ammoniak oder so viel, dass letzteres

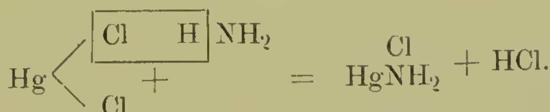
schwach vorwaltet, unter Umrühren allmählig eingegossen. Der entstandene Niederschlag wird auf ein Tuch gebracht und, nachdem er gut abgetropft ist, mit 18 Th. destillirtem Wasser ausgewaschen und schliesslich bei einer 30° nicht übersteigenden Temperatur im Dunklen getrocknet.

Zu dieser Vorschrift ist folgendes zu bemerken. Die Fällung muss mit erkalteten Lösungen erfolgen und in der vorgeschriebenen Weise die Ammoniakflüssigkeit in die Quecksilberlösung eingegossen werden. Das umgekehrte Verfahren würde die Erlangung eines abweichend zusammengesetzten Präparates zur Folge haben. Die Menge des zum Auswaschen verwendeten Wassers ist genau einzuhalten; bringt man dazu mehr Wasser in Anwendung, so bildet sich leicht eine gelbgefärbte basische Mercurichloramidverbindung, das sog. Oxymercuriammoniumchlorid von der Formel



$$2\,Hg{<}^{Cl}_{NH_2} \cdot HgO.$$

Der chemische Vorgang bei der Bildung des weissen Präcipitates lässt sich graphisch wie nachfolgend darstellen:



Die bei der Reaction freiwerdende Salzsäure wird durch das überschüssig zugesetzte Ammoniak sogleich gebunden und in Ammoniumchlorid umgewandelt. Die ganze Gleichung würde also lauten:

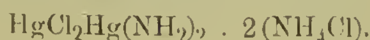


$$HgCl_2 + 2\,NH_3 = HgClNH_2 + NH_4Cl.$$

Der weisse Präcipitat bildet weisse, amorphe, leicht zerreibliche Massen, die in Wasser und Weingeist unlöslich sind. In Ammoniumchlorid löst er sich ziemlich reichlich auf; ebenso in heisser Salpetersäure unter Bildung von Mercurinitrat. In der heissen salpetersauren Lösung ist das Chlor durch Silbernitrat nicht nachzuweisen, da das Chlorsilber von dem gebildeten Mercurinitrat in Lösung gehalten wird. — Beim Erwärmen mit Natronlauge wird Ammoniak frei unter Abscheidung von gelbem Quecksilberoxyd.

Am leichtesten löslich ist der weisse Quecksilberpräcipitat in Ammoniumcarbonatlösung.

Prüfung. Beim Erhitzen soll er zwar nicht schmelzen, aber unter Braunwerden sich zersetzen und dann vollkommen flüchtig sein. — Diese Eigenschaft hat ihm den Namen des unschmelzbaren Präcipitates eingetragen zum Unterschiede von dem aus Alembrothsalz dargestellten sog. schmelzbaren Präcipitat der Zusammensetzung



$$HgCl_2Hg(NH_2)_2 \cdot 2(NH_4Cl).$$

In einer Mischung von gleichen Theilen Salpetersäure und Wasser soll er beim Erwärmen löslich sein.

Anwendung. Aeusserlich in Salbenform.

Mercurijodid, HgJ_2. Quecksilberjodid. *Hydrargyrum bijodatum* (*rubrum*). Eine Lösung von 4 Th. Mercurichlorid in 80 Th. Wasser wird mit einer Lösung von 5 Th. Jodkalium in 15 Th. Wasser gemischt und der entstandene Niederschlag nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser bei 100° C. getrocknet. Der Vorgang lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



$$HgCl_2 + 2KJ = 2KCl + HgJ_2.$$

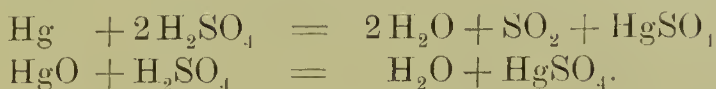
Das Mercurijodid bildet ein lebhaft rothes Pulver, welches in Wasser unlöslich, aber in 130 Th. kaltem oder 20 Th. siedendem Weingeist löslich ist. Die weingeistige Lösung ist farblos. Es löst sich ferner mit grosser Leichtigkeit in einer Jodkaliumlösung unter Bildung des Doppelsalzes $HgJ_2 . 2KJ$ auf, dessen wässrige, mit Kalilauge versetzte Lösung unter dem Namen Nessler'sches Reagens vielfache Anwendung zur Prüfung auf Ammoniakverbindungen findet.

Beim Erhitzen auf 150° wird das Mercurijodid plötzlich gelb, schmilzt dann und sublimirt in gelben Nadeln. Ritzt man die letzteren mit einem festen Körper, z. B. einem Glasstab, so werden sie roth und verwandeln sich in ein Aggregat von quadratischen Octaëdern. Durch Einwirkung des Lichtes verliert das Mercurijodid seine schöne Farbe; es wird allmählig braun und muss daher vor Licht geschützt aufbewahrt werden.

Prüfung. Es soll beim Erhitzen im Reagensrohre erst gelb werden, dann schmelzen, sich schliesslich vollkommen verflüchtigen. — Die erkaltete alkoholische Lösung soll farblos sein und darf nicht sauer reagiren (könnte von Mercurichlorid herrühren). — Auf Zusatz von Ammoniak darf die alkoholische Lösung nur bräunlich gefärbt werden, nicht aber braune Flocken abscheiden, welche von einer Verunreinigung durch Arsen herrühren würden. — Wird das Mercurijodid mit Wasser geschüttelt und filtrirt, so darf das Filtrat durch Schwefelwasserstoff nur schwach dunkel gefärbt (durch Bildung von Quecksilbersulfid) und durch Silbernitrat nur schwach opalisirend getrübt werden. Das Auftreten einer starken Reaction mit Schwefelwasserstoff und mit Silbernitrat würde auf eine Verunreinigung mit in Wasser löslichem Mercurichlorid hinweisen.

Anwendung. Meist innerlich bei Syphilis. Grösste Einzelgabe 0.02 g; grösste Tagesgabe 0,1 g.

Mercurisulfat, $HgSO_4$, schwefelsaures Quecksilberoxyd, *Hydrargyrum sulfuricum.* Wird durch Erwärmen von Quecksilber oder Quecksilberoxyd mit überschüssiger conc. Schwefelsäure erhalten.



$$Hg + 2\,H_2SO_4 = 2\,H_2O + SO_2 + HgSO_4$$
$$HgO + H_2SO_4 = H_2O + HgSO_4.$$

Es bildet weisse Massen, die beim Erhitzen gelb werden. Dieses Salz wird bisweilen von Aerzten benutzt, um in galvanischen Elementen die Zinkplatten auf nassem Wege zu amalgamiren. — Durch viel Wasser wird es in Schwefelsäure und ein gelbes basisches Mercurisulfat der Zusammensetzung $HgSO_4 \,.\, 2\,HgO$ zersetzt, welches früher unter dem Namen *Turpethum minerale* arzneiliche Verwendung fand.

Mercurinitrat, $Hg(NO_3)_2$, salpetersaures Quecksilberoxyd, *Hydrargyrum nitricum oxydatum,* entsteht beim Auflösen von Quecksilber oder Quecksilberoxyd in conc. heisser Salpetersäure. Das krystallisirte normale Salz ist nur schwierig zu erlangen, da es leicht in basisches Salz übergeht. Es dient namentlich zur Darstellung des Quecksilberoxydes und zur Titration von Harnstoff.

Mercurisulfid, HgS, Schwefelquecksilber, ist in zwei Modificationen bekannt.

1) Krystallinisches oder rothes Mercurisulfid, Zinnober, *Cinnabaris,* kommt natürlich als Zinnober vor und wird künstlich durch Sublimation einer Mischung von 200 Th. Quecksilber und 32 Th. Schwefel erhalten. Diese Modification ist im präparirten Zustande als rothe Malerfarbe sehr geschätzt.

2) Amorphes oder schwarzes Mercurisulfid, *Hydrarg. sulfuratum nigrum.* Wird durch Fällen einer Quecksilbersalzlösung mit Schwefelwasserstoff als amorphes, schwarzes Pulver gewonnen. — In früheren Pharmacopöen war unter den Namen Hydrargyrum sulfuratum nigrum, Aethiops mineralis ein amorphes Mercurisulfid aufgenommen, welches durch Zusammenreiben von 200 Th. Quecksilber mit 32 Th. Schwefel erhalten wurde.

Beide Modificationen des Mercurisulfids sind in Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure unlöslich, lösen sich aber in Königswasser ziemlich leicht auf; sie sind medicinisch ziemlich indifferent.

Mercuricyanid, $Hg(CN)_2$, *Hydrargyrum cyanatum*. Zur Darstellung schüttelt man conc. wässrige Blausäure mit so viel rothem Mercurioxyd, dass der Geruch nach Blausäure vollkommen verschwindet. Hierauf setzt man, um eine Verunreinigung mit basischem Salze zu vermeiden, so viel Blausäure zu, dass die Flüssigkeit deutlich danach riecht. Die filtrirte Lösung wird durch Eindampfen zur Krystallisation gebracht.



$$HgO + 2\,HCN = H_2O + Hg(CN)_2.$$

Man erhält das Salz in grossen durchsichtigen, säulenförmigen Krystallen, die in etwa 13 Th. kalten, 3 Th. siedenden Wassers und auch in 15 Th. Alkohol löslich, in Aether schwer löslich sind. Beim Erhitzen mit Jod wird es in rothes Mercurijodid verwandelt.

Prüfung. Die wässrige Lösung 1 = 20 soll neutral reagiren (Unterschied vom Sublimat) und mit einigen Tropfen Salpetersäure angesäuert auf Zusatz von Silbernitrat keinen Niederschlag geben. Ein solcher würde auf Gegenwart von Mercurichlorid schliessen lassen, da verdünnte kalte Salpetersäure aus dem Mercuricyanid die Cyanwasserstoffsäure nicht in Freiheit setzt. — Beim Erhitzen auf dem Platinblech soll es vollkommen flüchtig sein.

Anwendung. Gegen Syphilis und Diphtherie empfohlen. Grösste Einzelgabe 0,02 g; grösste Tagesgabe 0,1 g. Ist der *Mercurius cyanatus* der Homöopathen.

Bemerkenswerth ist, dass dieses Salz das einzige in Wasser leicht lösliche ist, welches die Cyanwasserstoffsäure mit den Oxyden der schweren Metalle giebt; alle übrigen Cyanide der Schwermetalle sind in Wasser unlösliche Körper.

Nach seiner Wirkung auf den thierischen Organismus ist es ein furchtbares Gift.

Reactionen auf Quecksilberverbindungen.

Schwefelwasserstoff fällt schwarzes Mercurisulfid, das in Säuren unlöslich ist, sich aber in Königswasser löst. — Zinnchlorür bewirkt beim Erwärmen Ausscheidung von grauem metallischem Quecksilber. — Wird eine saure Quecksilbersalzlösung auf eine blanke Kupfer- oder Goldmünze gebracht, so bildet sich, namentlich wenn man in die Flüssigkeit auf der Münze ein Stückchen metallisches Zink legt, ein weisser glänzender Fleck von metallischem Quecksilber, der durch schwaches Erwärmen verschwindet.

Unterschied zwischen Mercuro- und Mercuri-Verbindungen.

gegen	Verhalten von Mercuro-Verbindungen.	Verhalten von Mercuri-Verbindungen.
Kalilauge.	Es entsteht schwarzes Mercurooxyd Hg_2O.	Es entsteht gelbes Mercurioxyd HgO.
Ammoniak.	Schwarzer Niederschlag der Amidverbindung der Mercuroreihe.	Weisser Niederschlag der Amidverbindung der Mercurireihe.
Chlornatrium.	Die löslichen geben weissen Niederschlag von Hg_2Cl_2 (Calomel).	Flüssigkeit bleibt klar.

Wismuth.

Bi = 210.

Das Wismuth (*Bismuthum*) kommt in der Natur in gediegenem Zustande, ferner als Wismuthglanz Bi_2S_3 und als Wismuthocker Bi_2O_3 vor. Wismutherze sind nur wenig verbreitet, die hauptsächlichsten Fundorte sind das sächsische Erzgebirge, Californien und Mexico.

Aus seinen sauerstoffhaltigen Erzen kann das Wismuth durch directe Reduction mit Kohle, aus den Schwefelerzen nach vorherigem Rösten derselben an der Luft durch die gleiche Operation gewonnen werden. Es ist ein röthlich weisses, glänzendes, krystallinisches Metall, das an der Luft unverändert bleibt. Sein spec. Gewicht ist = 9,8. In der Kälte wird es so spröde, dass es sich pulvern lässt. Es schmilzt bei 267° C. und destillirt bei Weissgluth. An der Luft erhitzt, verbrennt es zu Wismuthoxyd Bi_2O_3.

In Salzsäure ist es unlöslich, ebenso in verdünnter Schwefelsäure. Conc. heisse Schwefelsäure löst es unter Entwickelung von Schwefligsäureanhydrid zu Wismuthsulfat. Salpetersäure löst es schon in der Kälte zu Wismuthnitrat.

Das im Handel vorkommende Wismuthmetall ist niemals rein; es enthält stets Spuren von anderen Metallen, wie Blei, Zinn, Kupfer, Antimon, Arsen. Zum Zwecke der Reinigung schmilzt man es mit

wenig Salpeter zusammen, wobei die Verunreinigungen leichter oxydirt werden als Wismuth und in die Schlacke übergehen.

Legirungen des Wismuths mit anderen Metallen zeigen fast durchweg einen auffallend niedrigen Schmelzpunkt. Eine Legirung aus 4 Th. Wismuth, 1 Th. Cadmium, 1 Th. Zinn und 2 Th. Blei (Wood'sches Metall) schmilzt schon bei 65°. Eine Legirung aus 2 Th. Wismuth, 1 Th. Blei und 1 Th. Zinn (Rose's Metall) schmilzt bei 94°. Beide werden unter dem Namen „Schnellloth“ vielfach zum Löthen benutzt.

Die Salze des Wismuths leiten sich von dem Wismuthoxyd Bi_2O_3 ab. Characteristisch für sie ist, dass sie durch viel Wasser in unlösliche basische Salze verwandelt werden; die entstehenden Niederschläge sind in Weinsäure unlöslich und unterscheiden die Wismuthsalze dadurch leicht von den sich sonst ähnlich verhaltenden Antimonsalzen.

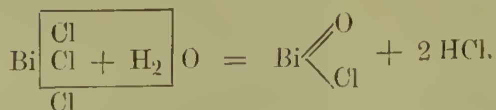
Wismuthoxyd, Bi_2O_3, *Bismuthum oxydatum*, kommt als Wismuthocker natürlich vor und kann durch Verbrennen von Wismuth an der Luft oder durch Glühen von Wismuthnitrat dargestellt werden. Es ist ein gelbes, erhitzt dunkler werdendes Pulver, welches in Wasser und in Alkalien unlöslich ist. — Das Wismuthhydroxyd $Bi(OH)_3$ ist in freiem Zustande nicht bekannt; aus Wismuthsalzlösungen wird durch starke Basen (Kalilauge) direct das Metahydrat von der Formel BiO_2H abgeschieden, das durch intramolekulare Wasserabspaltung aus dem normalen Hydrat entstanden ist.



$$Bi(OH)_3 = H_2O + BiO_2H.$$

Salze des Wismuths.

Wismuthtrichlorid, $BiCl_3$, *Bismuthum chloratum*, wird durch Einwirkung von Chlor auf metallisches Wismuth oder durch Auflösen desselben in Königswasser erhalten. Es bildet eine weisse, fettartige Masse, welche in salzsäurehaltigem Wasser klar löslich ist. Durch viel Wasser wird aus einer solchen Lösung ein weisser krystallinischer Niederschlag von Wismuthoxychlorid BiOCl abgeschieden.



$$Bi\begin{cases}Cl\\Cl + H_2O\\Cl\end{cases} = Bi\begin{cases}O\\Cl\end{cases} + 2\,HCl.$$

Wismuthsulfat, $Bi_2(SO_4)_3$, *Bismuthum sulfuricum*, wird durch Auflösen von metallischem Wismuth in conc. heisser Schwefelsäure

erhalten. Es krystallisirt in feinen, weissen Nadeln und lässt sich mit Hülfe von Schwefelsäure klar in wenig Wasser auflösen. Durch Zusatz von viel Wasser aber fällt aus dieser Lösung unlösliches basisches Wismuthsulfat als weisser Niederschlag aus.

Neutrales Wismuthnitrat, $Bi(NO_3)_3$, *Bismuthum nitricum neutrale*. Wird Wismuthmetall in einem Ueberschuss von Salpetersäure gelöst, so krystallisirt aus der salpetersauren Lösung das neutrale Salz mit 5 Mol. Wasser in Form grosser durchsichtiger Tafeln aus. In wenig Wasser lösen sich dieselben, namentlich wenn etwas Salpetersäure zugesetzt wurde, klar auf; beim Vermischen mit viel Wasser aber trübt sich die klare Lösung unter Abscheidung eines weissen, aus basischem Wismuthnitrat bestehenden Niederschlages. Letzteres ist das von dem Arzneibuche unter dem Namen Bismuthum subnitricum recipirte Präparat. Das Arzneibuch giebt nachfolgende Vorschrift:

Darstellung. Zu 5 Th. Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht, welche auf 75—90° erhitzt wurde, werden allmählig, aber ohne Unterbrechung 1 Th. grobgepulvertes Wismuth eingetragen und die gegen das Ende sich abschwächende Einwirkung der Säure auf das Wismuth durch Erwärmen unterstützt. — Nach erfolgter Auflösung lässt man das Ganze einige Zeit ruhig stehen, giesst alsdann die klare Flüssigkeit von dem vorhandenen Bodensatze klar ab und dampft sie zur Krystallisation ein. Die Krystalle werden mit wenig salpetersäurehaltigem Wasser einige Male abgespült.

Hierauf reibt man 1 Th. der Krystalle mit 4 Th. Wasser sehr fein an und giesst diese Mischung unter Umrühren in 21 Th. siedendes Wasser.

Sobald der Niederschlag sich abgesetzt hat, wird die überstehende Flüssigkeit entfernt, der Niederschlag gesammelt, nach völligem Ablaufen der anhaftenden Flüssigkeit mit einem gleichen Raumtheile kaltem Wasser nachgewaschen und nach dem Ablaufen der Flüssigkeit bei 30° ausgetrocknet.

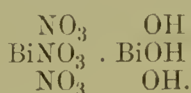
Diese Vorschrift beruht darauf, dass eine Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht das Wismuth zu Wismuthnitrat auflöst, etwa vorhandenes Arsen aber als unlösliches arsensaures Wismuth abscheidet.

Nach dem Eindampfen der Lösung erhält man Krystalle des neutralen Wismuthnitrates. Dieselben lösen sich in wenig Wasser unverändert, beim Eintragen dieser Lösung in die vorgeschriebene Wassermenge fällt als weisser Niederschlag basisches Wismuthnitrat aus. Die Fällung ist genau nach der Vorschrift des Arzneibuchs vorzunehmen. Abweichungen in der Temperatur und der Quantität des dazu angewendeten Wassers haben zur

Folge, dass man ein Präparat abweichender Zusammensetzung erhält. Auch das Auswaschen des Niederschlages ist aus dem gleichen Grunde mit der angegebenen Wassermenge auszuführen.

Das basische Wismuthnitrat ist ein weisses, in Wasser und Alkohol unlösliches Pulver, welches feuchtes blaues Lackmuspapier röthet. Unter dem Microscop betrachtet, lässt es sich als aus kleinen Krystallen bestehend erkennen. Je heisser die bei der Fällung angewendeten Flüssigkeiten waren, desto kleiner fallen die Krystalle aus. In starker Salpetersäure löst es sich zu neutralem Wismuthnitrat auf, in verdünnter Schwefelsäure zu neutralem Wismuthsulfat.

Die chemische Zusammensetzung des basischen Wismuthnitrates liesse sich theoretisch nach den unter „basischen Salzen" entwickelten Grundsätzen durch die Formel ausdrücken:



$$\mathrm{Bi}\begin{matrix}\mathrm{NO_3}\\\mathrm{NO_3}\\\mathrm{NO_3}\end{matrix} . \mathrm{Bi}\begin{matrix}\mathrm{OH}\\\mathrm{OH}\\\mathrm{OH.}\end{matrix}$$

Danach also wäre dasselbe eine Verbindung von neutralem Wismuthnitrat mit Wismuthhydroxyd. Man kann im Allgemeinen auch diese einfache Formel dafür acceptiren; indessen ist die Zusammensetzung dieses Präparates je nach der gewählten Bereitungsweise sehr wechselnd und für das nach der Vorschrift des Arzneibuches erhaltene passt noch am besten der nachstehende graphische Ausdruck



$$\mathrm{Bi}\begin{matrix}\mathrm{OH}\\\mathrm{OH}\\\mathrm{NO_3.}\end{matrix}$$

Prüfung. Es soll beim (3—4stündigen) Erwärmen auf 120° C. nur 3—5 % Wasser verlieren. Ein grösserer Verlust würde einen unerlaubt hohen Feuchtigkeitsgehalt anzeigen. — Beim Glühen soll es unter Entwickelung gelbrother Dämpfe (Oxyde des Stickstoffs, z. B. NO_2) 79—82 % gelbes Wismuthoxyd hinterlassen. (Identitätsprüfung; lässt zugleich erkennen, ob das Präparat unter genauer Berücksichtigung des Arzneibuches dargestellt wurde, da schon geringere Abweichungen die Procentzahlen des Glührückstandes erheblich beeinflussen.) — 0,5 Wismuthsubnitrat sollen in 25 ccm verdünnter Schwefelsäure schon in der Kälte und ohne Entwickelung von Kohlensäure-Anhydrid zu einer klaren Flüssigkeit lösen. Eine Trübung könnte von gebildetem Bleisulfat herrühren; Kohlensäureentwickelung würde Gehalt an basischem Wismuthcarbonat vermuthen lassen. — Ein Theil der erhaltenen schwefelsauren Lösung wird mit einem Ueberschuss von Ammoniak versetzt, wodurch das Wismuth vollständig als Wismuthhydroxyd in Form eines weissen Niederschlages ausfällt. Die abfiltrirte Flüssigkeit muss farblos

sein (Blaufärbung würde auf Kupfer deuten). — Ein anderer Theil der schwefelsauren Lösung wird stark mit Wasser verdünnt und mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Die vom ausgeschiedenen braunen Wismuthsulfid abfiltrirte Flüssigkeit darf beim Verdampfen keinen Rückstand hinterlassen. Ein solcher könnte von Verunreinigung mit Alkalien oder alkalischen Erden herrühren.

In 5 ccm Salpetersäure sollen sich 0,5 g basisches Wismuthnitrat klar auflösen. Eine erhebliche, bleibende Trübung könnte von einer Verunreinigung durch schwerlösliches Wismutharseniat herrühren. — Die verdünnte salpetersaure Lösung soll weder durch Silbernitrat, noch durch Baryumnitrat getrübt werden, also frei von Chlor und Schwefelsäure sein. — Mit Natronhydrat erhitzt soll es kein Ammoniak entwickeln, also keine Ammoniakverbindungen enthalten; dieselben können in käuflichen Präparaten enthalten sein, da bisweilen in chemischen Fabriken nach einem modificirten Verfahren Ammoniak bei der Darstellung angewendet wird. Führt man 1 g basisches Wismuthnitrat durch Glühen in Wismuthoxyd über und löst dieses — nach dem Erkalten und Zerreiben — in 3 ccm Zinnchlorürlösung, so darf im Laufe einer Stunde Braunfärbung nicht eintreten (Arsen).

Anwendung. Die löslichen Wismuthverbindungen wirken toxisch, das kaum lösliche Wismuthsubnitrat kann als ungiftig gelten. Es wirkt auf wunden Flächen deckend und adstringirend, ausserdem wegen der Bildung von Wismuthsulfid Bi_2S_3 desodorirend. Aeusserlich als Streupulver in der Wundbehandlung, als Cosmeticum. Innerlich bei Dyspepsien und Darmkrankheiten. Wismuth wird nach innerer Darreichung durch die Fäces als Wismuthsulfid abgeschieden. Ein übler foetor ex ore wird einer Verunreinigung des Wismuths durch Tellur zugeschrieben.

Wismuthcarbonate. Das neutrale Wismuthcarbonat ist nicht bekannt; das basische Wismuthcarbonat von der Formel $Bi_2(CO_3)_3 \cdot 2\,Bi(OH)_3$ wird erhalten durch Fällen einer Wismuthsalzlösung mit kohlensaurem Natrium. Es ist ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver, welches in der Medicin unter dem Namen Bismuthum (sub) carbonicum Anwendung findet. Seiner rein weissen Farbe wegen, und weil es ungiftig ist, wird es wohl auch bisweilen an Stelle der giftigen Bleipräparate als weisse Schminke benutzt.

Wismuthsulfid, Bi_2S_3, Schwefelwismuth, kommt in der Natur als Wismuthglanz vor und wird künstlich erhalten durch Fällen einer Wismuthsalzlösung mit Schwefelwasserstoff. Es ist ein braunschwarzes, in verdünnten Säuren unlösliches Pulver.

Reactionen auf Wismuthverbindungen.

Mit Schwefelwasserstoff geben sie braunes, in verdünnten Säuren unlösliches Wismuthsulfid. — Chromsaure Salze er-

zeugen in Wismuthsalzlösungen einen gelben Niederschlag von Wismuthchromat, welcher in conc. Salpetersäure löslich, in Kalilauge aber unlöslich ist. — Ammoniak fällt weisses Wismuthhydroxyd. — Werden klare Wismuthsalzlösungen mit viel Wasser versetzt, so scheiden sich unlösliche basische Salze ab, welche in Weinsäure unlöslich sind und sich dadurch von den sonst ähnlichen basischen Antimonverbindungen unterscheiden.

Gold.

Au = 197.

Das Gold (*aurum*) findet sich in der Natur hauptsächlich in gediegenem Zustande und ist daher seit den ältesten Zeiten von den Menschen gekannt und benutzt. Indessen kommt es nie ganz rein vor, sondern immer mit anderen Metallen, namentlich Silber, legirt. Wichtige Fundstätten von Gold sind: Californien, Brasilien, die Uralgegend, Australien. Uebrigens ist das Gold ein ziemlich weit verbreitetes Metall, doch kommt es meist in nur geringen Spuren vor. So enthält fast jeder Flusssand minimale Mengen von Gold, und am Rhein und an der Donau bestanden früher Goldwäschereien von beträchtlichem Umfang. — In Europa beschränkt sich die Goldproduction auf einige wenige Gegenden, als: Siebenbürgen, Ungarn, Sachsen.

Die Gewinnung des Goldes zerfällt, da es stets von Silber begleitet ist, in die Gewinnung einer silberhaltigen Goldlegirung und in die Trennung dieser Metalle. Im Wesentlichen sind es zwei Processe, nach denen die goldhaltigen Gesteine verarbeitet werden.

1) Der Schlämmprocess. Der goldhaltige Sand oder die zerkleinerten goldführenden Gesteine werden in geeigneten Apparaten (primitiven bis zu den complicirtesten) durch fliessendes Wasser gewaschen. Das specifisch schwere Gold sinkt zu Boden, während die leichteren Theilchen fortgeschwemmt werden.

2) Das Amalgamationsverfahren. Ist in seiner Ausführung dem vorigen ähnlich, nur geschieht das Schlämmen unter Zusatz von Quecksilber, welches die goldhaltige Legirung sehr leicht aufnimmt. Aus dem gewonnenen Goldamalgam wird durch Destillation das Quecksilber abgeschieden.

Die Scheidung des Silbers vom Golde wurde früher durch die sogenannte Quartation, Scheidung durch die Quart vorgenommen. Hierbei wurde eine Legirung, welche auf 1 Th. Gold mindestens 3 Th. Silber enthielt, mit heisser Salpetersäure behandelt. Das Silber löste sich auf, während Gold

zurückblieb. Enthält aber die Legirung mehr Gold als 25 %, so gelingt die Scheidung nicht, da das Silber in diesem Falle von Salpetersäure nicht mehr gelöst wird.

Gegenwärtig ist diese Methode ziemlich allgemein durch das Affinirungsverfahren ersetzt. Dasselbe hat den Vorzug der grösseren Billigkeit und dass es sich auf Legirungen von fast allen Gehalten anwenden lässt. Es beruht darauf, dass von heisser concentrirter Schwefelsäure wohl Silber und Kupfer, nicht aber Gold aufgelöst wird und ist besonders geeignet, aus nur geringhaltigen Legirungen das Gold mit Vortheil zu gewinnen. So wurden nach diesem Verfahren in der Scheideanstalt zu Frankfurt am Main die ausser Cours gesetzten deutschen Silbermünzen (welche geringe Mengen Gold enthielten) mit erheblichem Gewinn auf Gold verarbeitet.

In compactem Zustande besitzt das Gold schöne gelbe Farbe, lebhaften Glanz und hohe Politurfähigkeit. Aus Lösungen gefällt bildet es ein braunes Pulver. Das spec. Gewicht des Goldes ist = 19,2—19,6; der Schmelzpunkt liegt bei etwa 1200 ° C. Durch Zusatz anderer Metalle wird die Farbe des Goldes modificirt: durch Silber wird sie heller, durch Kupfer röthlicher. In reinem Zustande ist es fast so weich wie Blei, besitzt aber im Gegensatz zu diesem grosse Festigkeit und von allen Metallen die höchste Zähigkeit und Dehnbarkeit. Es lässt sich zu Blättchen von $^1/_{10000}$ mm Dicke ausschlagen, 0,1 g Gold kann zu einem Drahte von 200 m Länge ausgezogen werden. In dünnen Schichten, z. B. als Blattgold, lässt es das Licht grün oder blau durchscheinen.

Es ist ferner ausgezeichnet durch seine hohe Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse. An der Luft ist es unbedingt beständig; selbst durch Glühen im Sauerstoffstrome kann es nicht oxydirt werden, ebensowenig wird es von Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure oder Alkalien angegriffen. Dagegen löst es sich auf in Königswasser, einer Mischung von 1 Th. Salpetersäure und 3 Th. Salzsäure, unter Bildung von Goldchlorid. Die Wirkung des Königswassers ist darauf zurückzuführen, dass dasselbe beim Erwärmen freies Chlor bildet, welches sich leicht mit Gold verbindet. Aehnlich wie Chlor wirkt Brom; Jod dagegen ist fast ohne Einwirkung auf Gold.

Seiner Beständigkeit, seines Glanzes und seines hohen Werthes wegen wird das Gold benutzt zur Herstellung von Münzen und Schmuckgegenständen. Indessen wendet man zu diesen Zwecken nicht das reine Gold an, welches seiner Weichheit wegen sich zu schnell abnützen würde, sondern Legirungen desselben mit Silber oder Kupfer. Ersteres macht das Gold heller, letzteres ertheilt ihm eine röthliche Farbe. Die deutschen Reichsgoldmünzen enthalten 90 % Gold und 10 % Kupfer. Dieselbe Zusammensetzung haben auch die

englischen und französischen Goldmünzen. In der Praxis wurde der Gehalt der Goldlegirungen früher in Karaten ausgedrückt. Zu Schmuckgegenständen wird meist 14karätiges Gold benutzt. Da 24 Karat = 1 Mark sind, so wird damit besagt, dass 14 Th. Gold mit 10 Th. Kupfer (oder Silber) legirt sind. Gegenwärtig gilt als Feingehalt die Angabe, wie viel Theile reines Gold in 1000 Th. einer Legirung enthalten sind. Es ist in Deutschland für Schmucksachen jede Goldlegirung gestattet, wofern sie die Angabe des Feingehaltes trägt. Nur Uhrgehäuse und Geräthe aus Gold dürfen nicht geringeren Feingehalt als 585 (= 14 Karat) haben (Gesetz vom 16. Juli 1884).

Das Gold giebt zwei Reihen von Verbindungen, die Oxydul- oder Auroverbindungen, welche sich vom Oxydul Au_2O herleiten lassen, und die Oxyd- oder Auriverbindungen, welchen das Oxyd Au_2O_3 entspricht.

Auro- oder Goldoxydulverbindungen.

Aurochlorid, Au_2Cl_2, Goldchlorür, entsteht als weisses, in Wasser unlösliches Pulver beim Erhitzen von Aurichlorid auf 185°.

Aurooxyd, Au_2O, Goldoxydul, entsteht bei Einwirkung von Kalilauge auf Aurochlorid als dunkelviolettes, in Wasser unlösliches Pulver. Beim Erhitzen zerfällt es in Gold und Sauerstoff.

Auri- oder Goldoxydverbindungen.

Aurichlorid, $AuCl_3$, Goldchorid, *Aurum chloratum*, Chlorgold. Wird durch Einwirkung von Chlor oder Königswasser auf Gold gewonnen. Es bildet eine rothbraune, krystallinische, sehr hygroscopische Masse, und ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Aus Lösungen des Aurichlorids wird durch Reductionsmittel (z. B. Phosphor, Ferrosulfat, Oxalsäure, die meisten Metalle) leicht metallisches Gold in fein vertheiltem Zustande abgeschieden. Auf der Haut sowie auf Faserstoffen erzeugt Aurichloridlösung einen purpurfarbenen Fleck von fein vertheiltem Golde; man benutzt es daher bisweilen, um Leinwand etc. mit rother Schrift zu signiren.

Mit vielen Metallchloriden, z. B. KCl, NaCl, sowie auch mit Ammoniumchlorid, giebt das Aurichlorid gut krystallisirende Doppelverbindungen. Eine derselben ist das Chlorgoldchlornatrium von der Formel $AuCl_3 . NaCl + 2 H_2O$. Man erhält dasselbe durch

Auflösen und Krystallisirenlassen äquivalenter Mengen Aurichlorid (303,5 Th.) und Kochsalz (58,5 Th.) in Form luftbeständiger gelbrother Tafeln oder Säulen. Das Arzneibuch hat unter dem Namen Auro-Natrium chloratum ein Präparat aufgenommen, welches eine Mischung des eben erwähnten Doppelsalzes mit Kochsalz ist.

Auro-Natrium chloratum, Natriumgoldchlorid. 13 Th. reines Gold werden in einer Mischung von 16 Th. Salpetersäure und 40 Th. Salzsäure gelöst, hierauf werden in der mit 40 Th. Wasser verdünnten Flüssigkeit 20 Th. ganz reines, scharf getrocknetes Kochsalz gelöst. Die klare, event. filtrirte Flüssigkeit wird im Wasserbade zur Trockne eingedampft. Das Präparat bildet ein luftbeständiges, goldgelbes, in 2 Th. Wasser leicht lösliches Pulver. Alkohol löst nur das Natriumgoldchlorid, das Kochsalz bleibt ungelöst zurück.

Prüfung. Beim Erhitzen des Präparates wird fein vertheiltes metallisches Gold abgeschieden, welches durch Auswaschen mit Wasser vom Kochsalz getrennt werden kann, und dessen Menge nicht weniger als 30,0 % betragen soll. — In einer Ammoniakatmosphäre soll das Präparat keine weissen Nebel bilden, widrigenfalls ihm noch freie Salzsäure anhaften würde, die durch nochmaliges Trocknen zu entfernen wäre.

Anwendung. Natriumgoldchlorid wirkt örtlich schwach ätzend und färbt die Haut violett, schliesslich schwarz. Aeusserlich zu Einreibungen, innerlich in Pillenform gegen Syphilis, Krebs. Grösste Einzelgabe 0,05 g; grösste Tagesgabe 0,2 g.

13 Th. Gold geben 20,02 Th. Aurichlorid; diese würden zur Bildung des Doppelsalzes etwa 3,8 Th. Kochsalz erfordern.

Das Arzneibuch hat daher etwa das Fünffache der theoretisch erforderlichen Menge Kochsalz zuzusetzen vorgeschrieben.

Aurihydroxyd, $Au(OH)_3$, Goldsäure. Beim Erwärmen von Aurichloridlösung mit gebrannter Magnesia entsteht ein brauner Niederschlag von goldsaurem Magnesium. Beim Behandeln desselben mit Salpetersäure wird das Magnesium aufgelöst, und es hinterbleibt Aurihydroxyd $Au(OH)_3$ oder Aurioxyd Au_2O_3, je nachdem man verdünnte oder concentrirte Salpetersäure angewendet hatte. — Beide Verbindungen haben sauren Character und geben mit starken Basen Salze, welche Aurate genannt werden.

Aurisulfid, Au_2S_3, wird aus Goldchloridlösung durch Schwefelwasserstoff als braunschwarzer Niederschlag gefällt. Es löst sich in Schwefelalkalien und auch in Cyankalium auf.

Vergoldung. Viele Metallgegenstände erhalten, um sie vor den oxydirenden Einflüssen der Atmosphäre zu schützen, einen Goldüberzug, d. h. sie werden vergoldet.

Früher war nur die sog. Feuervergoldung üblich. Die gereinigten Metallgegenstände wurden mittelst einer Bürste mit Goldamalgam eingerieben, stark geglüht und dann, um der matten Goldschicht Glanz zu ertheilen, polirt. — Gegenwärtig wird die Vergoldung auf galvanischem Wege mehr angewendet. Als Bad dient eine Auflösung von Cyangold in Cyankalium, aus welcher durch den galvanischen Strom das Gold auf die zu vergoldenden Gegenstände niedergeschlagen wird.

Aluminium.

Al = 27,3.

Das Aluminium kommt in gediegenem Zustande in der Natur nicht vor; in Form von Verbindungen aber ist es auf der Erdoberfläche weit verbreitet. So wird krystallisirtes Aluminiumoxyd als Rubin, Saphir, Korund, mit etwas Eisen verunreinigt als Smirgel gefunden. Viel verbreiteter ist es in Verbindung mit Kieselsäure. Von diesen Verbindungen (Aluminiumsilicaten) sollen erwähnt werden Granat, Smaragd, Kaolin, Thon, Steinmark (medulla saxorum), weisser und rother Bolus. Ferner kommt es mit anderen kieselsauren Salzen im Feldspath und im Glimmer, endlich als Kryolith $Al_2Fl_6 \cdot 6\,NaFl$ vor.

Das metallische Aluminium wurde von *Wöhler* 1827 zuerst dargestellt und wird gegenwärtig durch Erhitzen von Aluminiumchlorid oder des Doppelsalzes von Aluminiumchlorid und Chlornatrium ($Al_2Cl_6 \cdot 2\,NaCl$) mit metallischem Natrium gewonnen. — Die grössten Etablissements zur Erzeugung von Aluminium bestehen in Frankreich. Es ist ein fast silberweisses Metall von starkem Glanz und hoher Politurfähigkeit, etwa so hart wie Silber und sehr dehnbar; es lässt sich z. B. zu dünnen Blättchen ausschlagen und zu feinem Draht ausziehen. Sein spec. Gewicht ist = 2,56. Es schmilzt bei Rothgluth (bei circa 700°), verdampft aber nicht. Bei gewöhnlicher Temperatur, wie auch beim Glühen verändert es sich nicht an der Luft, nur dünne Blättchen, im Sauerstoffstrome erhitzt, verbrennen zu Oxyd. In Salzsäure, conc. heisser Schwefelsäure, sowie in ätzenden Alkalien ist es unter Wasserstoffentwickelung löslich. Von Salpetersäure wird es nicht angegriffen.

Wegen seiner Luftbeständigkeit, seines Glanzes und seiner Härte wird das Aluminium für viele Zwecke benutzt. Napoleon III. hatte es seiner grossen Härte wegen zur Herstellung von Münzen in Aussicht genommen, indessen ist es bei Versuchen geblieben. Seiner grossen Leichtigkeit und Unveränderlichkeit wegen dient es zur Anfertigung vieler wissenschaftlicher Apparate. So werden neuerdings die Balken für feine analytische Waagen daraus angefertigt. Mit etwa 90 % Kupfer giebt es eine schöne goldähnliche Legirung, „die Aluminiumbronce", welche zur Herstellung vieler Schmuck- und Gebrauchsgegenstände benutzt wird, z. B. zu Ketten, Brochen, Uhren, Bleifedernhalter. Der allgemeineren Anwendung des Aluminiums stand bisher dessen hoher Preis im Wege. Gegenwärtig wird das Aluminium ziemlich wohlfeil auf elektrolytischem Wege dargestellt.

Die Salze des Aluminiums leiten sich vom Aluminiumoxyd Al_2O_3 ab. Als wichtig hervorzuheben ist, dass das Oxyd allerdings basischen Character hat, also mit Säuren Salze giebt, dass dagegen das Aluminiumhydroxyd $Al_2(OH)_6$ zugleich starken Basen gegenüber den Character einer schwachen Säure zeigt, also auch mit starken Basen Salze bildet.

Aluminiumchlorid, Al_2Cl_6, *Aluminium chloratum,* Chloraluminium. Entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf erwärmtes Aluminium oder durch Erhitzen einer Mischung von Aluminiumoxyd und Kohle im Chlorstrom.



$$Al_2O_3 + 3\,C + 6\,Cl \quad = \quad Al_2Cl_6 + 3\,CO.$$

Es sublimirt in weissen, sehr hygroscopischen Blättchen, welche mit Wasser sich zu Aluminiumoxyd und Salzsäure umsetzen.



$$Al_2Cl_6 + 3\,H_2O \quad = \quad Al_2O_3 + 6\,HCl.$$

Mit vielen Metallchloriden vereinigt es sich zu gut krystallisirenden Doppelsalzen, welche von Wasser nicht mehr zerlegt und daher oft, beispielsweise bei der Darstellung des Aluminiummetalles, vortheilhaft anstatt des reinen Aluminiumchlorides, in Anwendung gezogen werden.

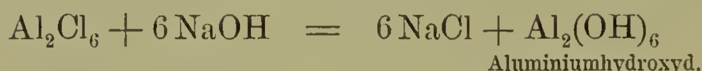
Aluminiumoxyd, Al_2O_3, Thonerde. Dieser Körper ist in krystallisirtem und amorphem Zustande bekannt. Krystallisirt kommt er vor als Rubin, Saphir, Korund (geschätzte Edelsteine), weniger rein, d. h. mit Eisen verunreinigt, als Smirgel (Lapis Smiridis), welcher ein geschätztes Schleifmittel für Me-

talle und Edelsteine ist. Die amorphe Modification wird durch starkes Glühen des Aluminiumhydroxydes erhalten. Die krystallisirten Modificationen, sowie auch die geglühte amorphe, sind in Säuren und Alkalien unlöslich, können aber durch Schmelzen mit saurem Kaliumsulfat oder ätzenden Alkalien „aufgeschlossen“ werden.

Aluminiumhydroxyd, $Al_2(OH)_6$, *Alumina hydrata*, Thonerdehydrat. Wird durch Fällen von Aluminiumsalzlösungen (Alaun) mittelst Ammoniak oder kohlensauren Alkalien als voluminöser, gallertartiger weisser Niederschlag erhalten, der zunächst zu einer gummiartigen Masse eintrocknet, schliesslich aber in ein weisses Pulver übergeht. Frisch gefällt ist dieser Körper in Säuren leicht löslich, nach längerem Stehen unter Wasser oder nach dem Trocknen ist er in Säuren schwer löslich, nach dem Glühen unlöslich. — In ätzenden Alkalien löst es sich ziemlich leicht auf, — es zeigt sich in letzterem Verhalten der säureähnliche Character des Aluminiumhydroxydes starken Basen gegenüber.

Anwendung. Thonerdehydrat wird bisweilen unter dem Namen *Alumina hydrata* als austrocknendes Streupulver angewendet.

Versetzt man eine Aluminiumsalzlösung mit einem ätzenden Alkali, so entsteht zunächst ein Niederschlag von Aluminiumhydroxyd



$$Al_2Cl_6 + 6\,NaOH = 6\,NaCl + \underset{\text{Aluminiumhydroxyd.}}{Al_2(OH)_6}$$

In einem starken Ueberschuss des Aetzalkalis aber löst sich derselbe wieder auf unter Bildung eines löslichen Salzes.



$$Al_2(OH)_6 + 6\,NaOH = 3\,H_2O + \underset{\text{Natriumaluminat.}}{Al_2(ONa)_6}$$

Die von dem Aluminiumhydroxyd sich ableitenden Salze, in denen dasselbe die Rolle einer Säure vertritt, werden „Aluminate“ genannt. Das vorstehend angeführte von der Formel $Al_2(ONa)_6$ führt den Namen Natriumaluminat.

Das Aluminiumhydroxyd ist ein für manche Industriezweige sehr wichtiger Körper. Es besitzt die Eigenschaft, viele organische Farbstoffe aus ihren Lösungen auszuscheiden und mit ihnen zum Theil sehr schön gefärbte, unlösliche Farblacke zu bilden. Es dient daher in der Färberei und Druckerei als Beizmittel oder Mordant. Zu diesem Zwecke wird es aber nicht als solches, sondern meist in Form löslicher Aluminiumsalze (z. B. als Alumi-

niumacetat oder als Alaun) angewendet, aus denen dann das Hydroxyd durch geeignete Behandlung (Dämpfen oder Behandeln mit Ammoniak) abgeschieden wird. Der Farbstoff der Cochenille z. B. giebt mit Thonerdeverbindungen einen prachtvoll roth gefärbten Lack (das Carmin), und die schönste und echteste rothe Farbe, das Türkischroth, entsteht durch Zusammenwirken von Aluminiumverbindungen und Alizarin. — Auf die gleiche Eigenschaft, organische Farbstoffe anzunehmen, ist auch die Anwendung des Thonerdehydrates (*Löwig*'s Patent-Thonerde) zum Klären des Honigs zurückzuführen. — Auch für die thierische Hautfaser zeigt das Aluminiumhydroxyd grosse Verwandtschaft. Es haftet ihr fest an, bewahrt sie vor Fäulniss und wird daher in der sog. Alaun- oder Weissgerberei benutzt. In grossen Quantitäten wird es endlich bei der Papierfabrikation als Füllstoff verbraucht.

Aluminiumsulfat, $Al_2(SO_4)_3$, *Aluminium sulfuricum,* schwefelsaure Thonerde, wird durch Auflösen von Aluminiumhydroxyd in mässig verdünnter Schwefelsäure erhalten. Es krystallisirt in dünnen Blättchen mit 18 Mol. H_2O und ist in 1,2 Th. kaltem und in weniger als 1 Th. siedendem Wasser löslich; in Weingeist ist es unlöslich. Die wässrige Lösung reagirt sauer und schmeckt wie alle löslichen Aluminiumverbindungen adstringirend.

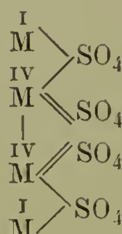
Die wässrige Lösung giebt auf Zusatz von Baryumchlorid einen weissen, in Salzsäure unlöslichen Niederschlag (Schwefelsäure). Auf Zusatz von Natronlauge fällt weisses, gallertartiges Aluminiumhydroxyd aus, welches im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich ist (Thonerde). Das Salz als solches findet nicht medicinische Verwendung, dient aber zur Bereitung des Alauns und der essigsauren Thonerde.

Prüfung. 1 g des Aluminiumsulfates soll mit 10 cc Wasser eine farblose Lösung geben, welche weder durch Schwefelwasserstoffwasser verändert (Metalle) noch durch ein gleiches Vol. 1/10-Natriumthiosulfatlösung mehr als opalisirend getrübt werden darf (freie Schwefelsäure). — 20 ccm der 5procentigen Lösung sollen durch 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort gebläut werden (Eisen).

Das Aluminiumsulfat hat die Eigenschaft, mit Sulfaten der einwerthigen Metalle und des Ammoniaks wohlcharacterisirte Doppelverbindungen zu bilden, welche Alaune genannt werden und von hervorragender Bedeutung sind.

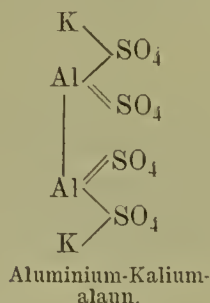
Die Alaune.

Ein Alaun ist eine chemische Verbindung, in welcher vier Schwefelsäurereste (SO_4) durch 2 Atome gewisser vierwerthiger Metalle[1]) und 2 Atome gewisser einwerthiger Metalle zusammengehalten werden. Es würde daher die allgemeine Formel für die Alaune lauten:

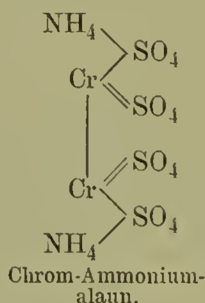


Für die als $\overset{IV}{M}$ bezeichneten Atome können eintreten Atome von Aluminium, Eisen, Chrom.

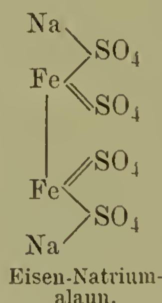
Für die als $\overset{I}{M}$ bezeichneten können gesetzt werden Atome von Kalium, Natrium, Lithium, Cäsium, Rubidium, Silber und die einwerthige Gruppe NH_4 oder der Ammoniumrest. Wir erhalten nun einen Alaun, indem wir in dem angegebenen Schema für $\overset{IV}{M}$ entweder Aluminium, Eisen oder Chrom und für $\overset{I}{M}$ die angeführten einwerthigen Elementaratome oder den Ammoniumrest einsetzen. Es zeigt sich auf den ersten Blick, dass die Mannigfaltigkeit der zu erwartenden Alaune eine sehr grosse ist, dass ferner ein Alaun gar kein Aluminium zu enthalten braucht. Es sollen hier als Beispiele einige Alaunformeln angeführt werden.



Aluminium-Kalium-alaun.



Chrom-Ammonium-alaun.



Eisen-Natrium-alaun.

Allen Alaunen ist gemeinsam, dass sie als Octaëder krystallisiren, „sie sind isomorph“. Sie krystallisiren ferner sämmtlich

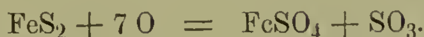
---

[1]) Unter 2 Atomen der 4werthigen Metalle ist hier ein Doppelatom mit 6 freien Affinitäten verstanden, z. B. $\equiv Al - Al \equiv$.

obige Formel zu Grunde gelegt, mit 24 Mol. H_2O, und zwar krystallisiren sie durcheinander; d. h. bringt man einen Aluminiumkaliumalaunkrystall in eine gesättigte Lösung eines andern Alaunes, z. B. von Chromkaliumalaun, so krystallisirt ohne Aenderung der Krystallform eine Schicht des letzteren darüber u. s. w. Es lassen sich auf diese Weise vier, fünf, sechs und mehr verschiedene und verschiedenartig gefärbte Alaune schichtenweise übereinander krystallisiren; schneidet man nun einen solchen Krystall mitten durch, so zeigt die Schnittfläche ein Aussehen wie etwa natürlich vorkommender Achat. Der wichtigste aller Alaune ist der Aluminiumkaliumalaun, der Alaun schlechthin oder Alumen des Arzneibuches.

Alumen. Kali-Alaun. Der Alaun wird im Grossen in den sog. Alaunwerken gewonnen.

Bei uns in Deutschland gelangt hauptsächlich der Alaunschiefer zur Verarbeitung, ein im Wesentlichen aus Aluminiumsilicat und Schwefeleisen bestehendes Mineral. Dasselbe wird längere Zeit hindurch geröstet. Hierbei wird das Schwefeleisen zu schwefelsaurem Eisenoxydul und Schwefelsäure oxydirt



$$FeS_2 + 7\,O = FeSO_4 + SO_3.$$

Die freie Schwefelsäure, wie auch das Eisensulfat, wirken nun in der Weise auf das Aluminiumsilicat ein, dass sich lösliches Aluminiumsulfat bildet, während sich Kieselsäure und unlösliche Eisenoxyde abscheiden. Die Masse wird ausgelaugt, die eingedampfte Lösung durch Absetzenlassen von Eisenverbindungen möglichst befreit und mit berechneten Mengen Kaliumsulfat versetzt. Es scheidet sich nun „Alaunmehl" in kleinen Kryställchen ab, welches durch Umkrystallisiren in die bekannten grossen Alaunkrystalle verwandelt wird.

Neben dem Kaliumalaun wird gegenwärtig in grossen Mengen auch Ammoniakalaun in der Weise dargestellt, dass man das Aluminiumsulfat mit berechneten Mengen Ammoniumsulfat krystallisiren lässt. Der Ammoniakalaun ist dem Kaliumalaun äusserlich sehr ähnlich und wird seiner grösseren Billigkeit wegen in der Technik fast ausschliesslich angewendet, vom medicinischen Gebrauch jedoch ist er, wie wir gleich sehen werden, ausgeschlossen.

Der Kali-Alaun krystallisirt wie alle Alaune in der Form des Octaëders mit 24 Mol. Wasser, wenn man die Formel $Al_2K_2(SO_4)_4$ zu Grunde legt. Er ist in 10,5 Th. Wasser von gewöhnlicher Temperatur und circa 1/3 Th. siedenden Wassers löslich. Die wässrige Lösung reagirt sauer und schmeckt süsslich adstringirend. In Alkohol ist er unlöslich. An der Luft verwittern die Krystalle oberflächlich ein wenig und bedecken sich mit einer weissen

pulverigen Schicht. Bei 60° verliert er 18 Mol. seines Krystallwassers; bei 92° schmilzt er in seinem Krystallwasser und verliert es bei stärkerem Erhitzen vollständig. Die hinterbleibenden porösen Massen waren früher als Alumen ustum officinell.

Prüfung. In der sauer reagirenden, wässrigen Lösung soll auf Zusatz von Natronlauge ein gallertartiger Niederschlag entstehen, der sich im Ueberschuss von Natronlauge löst, auf Zusatz von Ammoniumchlorid sich aber wieder bildet. Diese Reaction bezweckt den Nachweis der Thonerde.

Man erkennt: In der wässrigen Lösung Metalle, z. B. Blei, Kupfer, durch Dunkelfärbung mit Schwefelwasserstoffwasser; Eisen durch Blaufärbung auf Zusatz von Kaliumferrocyanid. Ammoniakalaun durch Auftreten von Ammoniakgeruch beim Erwärmen des Alauns mit Natronlauge.

Der Alaun dient als Beizmittel in der Färberei und Druckerei, ferner zur Darstellung von Lackfarben für die Buntpapier- und Tapetenfabrikation. Mit Kochsalz zusammen wird er in der Weissgerberei angewendet und endlich wird er in der Papierfabrikation, mit Harzseifen combinirt, zum Leimen von Papier benutzt, um dasselbe undurchlässig zu machen.

Anwendung. Wirkt desinficirend, in Substanz leicht ätzend. Coagulirt Eiweiss, wirkt daher adstringirend und blutstillend. Aeusserlich als secretionsbeschränkendes und blutstillendes Mittel. Innerlich bei Blutungen, Diarrhoën, auch in Form von *Serum lactis aluminatum.*

Alumen ustum. Gebrannter Alaun. Wird krystallisirter Kali-Alaun stark erhitzt, so schmilzt er zunächst in seinem Krystallwasser und giebt dasselbe allmählig vollständig ab. Zugleich aber verflüchtigen sich geringe Mengen Schwefelsäure; es hinterbleibt eine poröse leichte Masse, welche ein Gemenge von Aluminiumoxyd und entwässertem Alaun ist und früher als Alumen ustum officinell war. Das zum medicinischen Gebrauche bestimmte Präparat wird in folgender Weise dargestellt: 100 Th. Alaunpulver werden in dünnen Schichten solange bei 50° C. getrocknet, bis 30 Th. Wasser verdampft sind. Der Rückstand wird in eine Porzellanschale gebracht und im Sandbade unter fortwährendem Rühren bei einer 160° C. nicht übersteigenden Temperatur erhitzt, bis 55 Th. übrig sind.

Das nach dieser Vorschrift bereitete Präparat ist lediglich entwässerter Alaun.

Es ist sehr viel langsamer in Wasser löslich als der gewöhnliche Alaun und dient als mildes Aetzmittel und als Haemostaticum.

Aluminiumsilicate. Die kieselsauren Verbindungen des Aluminiums haben eine sehr veränderliche Zusammensetzung und sind noch wenig untersucht. Von den natürlich vorkommenden Aluminiumsilicaten sind die wichtigsten Thon und Kaolin oder Porzellanerde. Wichtig sind ferner viele Doppelsilicate, von denen hier der Feldspath und die verschiedenen Glimmerarten genannt werden sollen.

Kaolin oder Porzellanerde ist fast reines Aluminiumsilieat und rein weiss. Als *Argilla alba* bisweilen als Constituens für Pillenmassen benutzt.

Thon ist gelb, grünlich oder bläulieh gefärbt und besteht aus Aluminiumsilicat, welehes mit Eisenoxyd, Kalk und Sand mehr oder weniger verunreinigt ist. Thonsorten von weehselnder Zusammensetzung sind Bolus alba und Medulla Saxorum. Dureh Eisen mehr oder weniger gefärbte Thone sind Bolus rubra, Terra sigillata rubra und Terra di Siena.

Lehm ist sehr unreiner, stets organisehe Reste enthaltender Thon.

Mergel ist Thon mit einem starken Gehalt an kohlensaurem Kalk.

Porzellan und Fayenee. Zur Darstellung von Porzellan werden Kaolin, Quarz und Feldspath in feingemahlenem Zustande in bestimmten Verhältnissen mit Hülfe von Wasser zu einer plastischen Masse gemiseht. Die aus dieser hergestellten Geräthsehaften kommen, nachdem sie lufttroeken geworden, in den Porzellanofen und werden dort gebrannt. Bei sehr hoher Temperatur sehmilzt der Feldspath zu einem Glase, welches die Poren des Thones ausfällt. Dadureh gewinnt die Masse ein durehseheinendes Aussehen, welches für Porzellan eharaeteristiseh ist. Wurde das Brennen bei niederer Temperatur ausgeführt, so resultirt eine poröse, nieht durehseheinende Masse, das Fayenee, welehe, um sie gegen Wasser undurehdringlieh zu maehen, mit einer leiehtsehmelzbaren Glasur überzogen wird. Fayenee ist daher nieht durehseheinend. — Das Geheimniss der Porzellanbereitung wurde 1709 von dem Apotheker und Alehemisten Böttieher entdeekt. Derselbe hatte August II. von Sachsen vorgespiegelt, „Gold maehen zu können", und rettete sehliesslieh dureh diese wiehtige Entdeckung sein Leben.

Gewöhnliehe Thongefässe werden aus unreinem Thon verfertigt. Man glasirt sie gewöhnlich in der Weise, dass man während des Brennens in den Ofen bezw. in die Töpfe Koehsalz wirft. Letzteres wird dureh die entweichenden Wasserdämpfe in Salzsäure und Natronhydrat zerlegt, welches auf der Oberfläehe des Thones ein leieht sehmelzendes Silieat bildet.

Ultramarin. Der natürlieh vorkommende Lasurstein, Lapis lazuli, lieferte eine ausserordentlieh geschätzte blaue Malerfarbe, das Ultramarin, welches früher mit Gold aufgewogen wurde. Im Jahre 1822 gelang es Gmelin, dasselbe künstlieh darzustellen, aber 1829 kam das Kilo noch auf etwa 500 Mark zu stehen, während es jetzt noeh nieht 1 Mark kostet. Gegenwärtig werden alljährlieh über 10 Millionen Kilogramm Ultramarin dargestellt, an denen Deutsehland allein mit etwa $^3/_4$ der ganzen Production betheiligt ist.

Die Fabrikation geschieht in der Weise, dass ein Gemenge von Thon, trockner Soda, Sehwefel und Holzkohle bei Luftabsehluss erhitzt wird. Es

bildet sich hierbei zuerst eine grüne Masse — das grüne Ultramarin. Dasselbe wird nach dem Erkalten mit Wasser ausgewaschen, der Rückstand getrocknet, nochmals mit Schwefel gemischt und dann aufs neue bei Luftzutritt erhitzt, bis die gewünschte blaue Farbe eintritt. Man hat es in der Hand, durch längere oder kürzere Dauer des Brennens blaues Ultramarin von den verschiedensten Nuancen zu gewinnen. Die Constitution des Ultramarins ist gegenwärtig noch nicht aufgeklärt. Hervorzuheben wäre, dass dasselbe durch Säuren unter Abgabe von Schwefelwasserstoff zersetzt wird.

Neben blauem und grünem Ultramarin werden auch rothe und violette Sorten erzeugt, über deren Zusammensetzung auch noch nichts bekannt ist. In technischer Hinsicht das wichtigste ist das blaue Ultramarin. Es findet ausgedehnte Verwendung als Anstrichfarbe und zwar sowohl als Oelfarbe wie als Wasserfarbe. Ferner dient es zum Tapetendruck, in der Buntpapierfabrikation, zum Zeugdruck, zum Bläuen des Zuckers und der Wäsche.

Reactionen auf Aluminiumverbindungen.

Aluminiumsalzlösungen geben mit Ammoniak einen gallertartigen weissen Niederschlag. — Mit Natron- oder Kalilauge geben sie einen weissen Niederschlag, der im Ueberschuss der ätzenden Alkalien löslich ist, durch Zusatz von Chlorammonium zu dieser Lösung aber wieder entsteht.

Eisen.

Fe = 56.

Das Eisen kommt auf der Erdoberfläche in gediegenem Zustande nur ausnahmsweise, z. B. in manchen Meteorsteinen vor. In Form von Verbindungen dagegen ist es weit verbreitet. Die wichtigsten Eisenerze sind: Magneteisenerz (Eisenoxyduloxyd Fe_3O_4), Rotheisenerz oder Hämatit (Lapis Haematitis) Fe_2O_3, Brauneisenerz und Raseneisenerz (Hydroxyde des Eisens) und Spatheisenerz oder kohlensaures Eisenoxydul $Fe(CO_3)$. Endlich der in mächtigen Lagern vorkommende Schwefelkies FeS_2. Für den thierischen und pflanzlichen Organismus ist das Eisen von ausserordentlicher Wichtigkeit, beispielsweise ist es ein nie fehlender Bestandtheil des Blutes und des in den grünen Blattorganen der Pflanzen vorkommenden Chlorophylls.

Zur Gewinnung des Eisens können vorläufig nur die sauerstoffhaltigen Eisenerze benutzt werden, die schwefelhaltigen erwiesen sich bis jetzt hierfür als ungeeignet.

Im Allgemeinen unterscheidet man drei Hauptarten von Eisen,

welche sich chemisch namentlich durch ihren verschiedenen Kohlenstoffgehalt characterisiren, nämlich: 1) Roheisen oder Gusseisen, 2) Stahl und 3) Schmiede- oder Stabeisen.

Gusseisen oder Roheisen enthält 3—6 % Kohlenstoff, welcher theils chemisch gebunden, theils in Form von Graphit demselben mechanisch beigemengt ist und etwa 8—10 % anderer Elemente, von denen die wichtigsten Phosphor, Silicium, Schwefel, Mangan und Kupfer sind. — Es wird bei etwa 1200° C. dünnflüssig und füllt beim Erstarren die Formen mit grosser Reinheit und Schärfe aus; es liefert daher vortreffliche Gussstücke. Seiner Sprödigkeit wegen kann es weder geschweisst noch geschmiedet, noch auch gebogen werden. — Durch rasches Abkühlen von geschmolzenem Gusseisen erhält man das sog. weisse Roheisen. Es ist von weisslicher Farbe, besitzt grobkörnige Structur und ist noch spröder und härter als das gewöhnliche oder graue Gusseisen. Es schmilzt bei 1500° C. zu einer breiartigen Masse, welche zum Giessen nicht verwendbar ist. Gusseisen, welches Mangan enthält, besitzt grossblättrige Structur und wird Spiegeleisen genannt. Es wird bei 1500—1600° C. dünnflüssig und liefert vorzügliche Abgüsse.

Schmiedeeisen oder Stabeisen enthält 0,1—0,7 % Kohlenstoff. Es ist hellgrau, mehr oder weniger glänzend, von faseriger Structur und zackigem Bruch, sehr fest, weich und geschmeidig und lässt sich kalt bearbeiten (ist streckbar). Sein Schmelzpunkt liegt sehr hoch (bei 2100° C.). In der Rothgluth lässt es sich leicht schmieden und schweissen, d. h. zwei glühende Schmiedeeisenstücke lassen sich durch Hämmern vereinigen. Durch raschen Temperaturwechsel oder durch häufige Erschütterungen geht die fasrige Structur in eine krystallinische über, und damit die ursprüngliche Zähigkeit des Schmiedeeisens verloren. Dies ist die Erklärung dafür, weshalb schmiedeeiserne Eisenbahnradreifen und Wagenachsen bisweilen ohne jede äussere Ursache brechen.

Stahl enthält 0,7—2 % Kohlenstoff, steht also bezüglich seines Kohlenstoffgehaltes in der Mitte zwischen den beiden erstgenannten. Er vereinigt in sich die Eigenschaften des Gusseisens und des Schmiedeeisens, ist hart wie das erstere und zähe wie das letztere, er ist elastisch. Der Stahl ist lichtweiss, von feinkörniger Structur, die selbst durch Walzen oder Strecken nicht verändert wird, und sehr hart. Er lässt sich ebenso wie Eisen in rothglühendem Zustande schweissen und schmilzt bei 1700—1900° C. Wird glühender Stahl rasch abgekühlt, so wird er so hart und spröde, dass er selbst Glas zu ritzen im Stande ist.

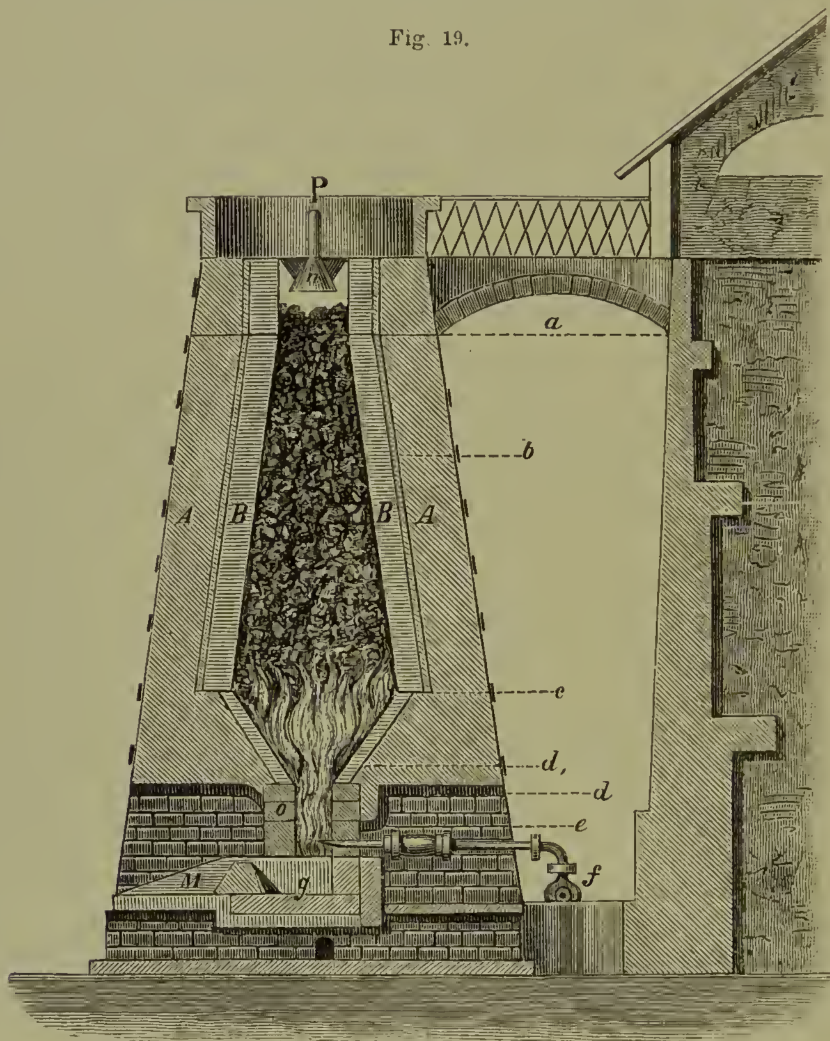
Metallurgie des Eisens.

Die Gewinnung des Eisens aus seinen Erzen erfolgt gegenwärtig im Grossen in den sog. Hohöfen, welche für einen continuirlichen Betrieb eingerichtet sind. Das in diesen Oefen erzeugte Eisen ist stets Guss- oder Roheisen und dient als Ausgangsmaterial für die Bereitung des Stahles und des Schmiedeeisens.

Ein Hohofen ist ein 50—60 Fuss hoch aufgeführter Schachtofen. Der äussere Mantel, der „Rauschacht“ A, besteht aus gewöhnlichen guten Ziegeln,

die innere Höhlung B, der „Kernschacht“, ist mit einer Schicht feuerfester, sog. Chamotteziegel ausgekleidet. Der Horizontalschnitt zeigt sich an jedem Theile des Ofens kreisrund, der Verticalschnitt indessen zeigt die in beistehender Skizze veranschaulichten Verhältnisse. Die innere Höhlung hat die Gestalt zweier mit den Grundflächen aufeinander gestellter, abgestumpfter Kegel; der grössere obere, a—c, heisst „der Schacht“, der kleinere untere „die Rast“. Der Theil des Ofens, welcher den grössten Durchmesser besitzt,

Fig. 19.



Nach Wenghöffer.

bei c, wird Kohlensack genannt. Unterhalb der Rast verengert sich der Ofen zu dem sog. Gestell, d—f. In dem untersten Theile g des Ofens, dem Herde, sammelt sich das geschmolzene Eisen an und kann durch mehrere „Abstichöffnungen“ abgelassen werden, welche während des Schmelzens mit Lehm verschmiert werden. Die oberste Oeffnung a des Ofens dient zum Einfüllen der Charge, d. h. der Erze, Kohlen und Zuschläge und heisst Gicht. Die für den Process nothwendige Luft wird durch das bei f in den Ofen einmündende Gebläse eingeblasen, welches je nach den Verhältnissen

durch Dampf- oder Wasserkraft betrieben wird. Gegenwärtig benutzt man auf 200—600° vorgewärmte Luft und erzielt so bedeutende Ersparnisse an Brennmaterial.

Soll ein Ofen in Betrieb gesetzt „oder angeblasen" werden, so wird er mit abwechselnden Schichten von Eisenerzen, Kohle und Zuschlägen bis zur Gicht hinauf gefüllt oder chargirt. Die Kohle wird entweder als Holzkohle, in den meisten Fällen als Coks, gegenwärtig auch als Steinkohle oder Braunkohle angewendet. Der „Zuschlag" hat den Zweck, eine leicht schmelzbare Schlacke zu bilden und richtet sich stets nach der Natur der Erze. Kieselsäurearme Erze erhalten einen Zuschlag von Kieselsäure, meist in Form von Sand; zu an Kieselsäure sehr reichen Erzen wird gewöhnlich Kalk zugeschlagen. — Der vollständig chargirte Ofen wird nun unten angezündet und der Verhüttungsprocess, sobald das Feuer intensiv genug ist, durch Einblasen von erhitzter Luft unterstützt. Der chemische Vorgang lässt sich durch nachstehende Formel ausdrücken:



$$Fe_2O_3 + 3\,C \;=\; 3\,CO + 2\,Fe$$

verläuft aber durchaus nicht so einfach, wie es nach dieser Formel erscheinen könnte. In einem im Betriebe befindlichen Hohofen beträgt die Temperatur in dem Theile zwischen a und b etwa 150—500°. Es ist dies die sog. „Vorwärmungszone", innerhalb welcher die Erze getrocknet und aufgelockert werden. Sie sinken allmählig in die „Reductionszone" b—c, wo sie unter dem Einflusse reducirender Gase, namentlich des Kohlenoxydes, bei einer Temperatur von etwa 500—900° zu metallischem Eisen reducirt werden, welches ziemlich kohlenstofffrei und daher in dieser Temperatur unschmelzbar ist (Eisenschwamm). In der „Kohlungszone" c—d, 900—1500°, nimmt das Eisen Kohlenstoff auf, theils aus dort vorhandenem Kohlenstoff, theils aus Cyanverbindungen und Kohlenoxyd; es wird dadurch schmelzbar und gelangt in der Schmelzzone d—e, 1500—1700°, zum Schmelzen. Dort wirkt ein Theil seines Kohlenstoffes reducirend auf die in den Erzen enthaltenen Verunreinigungen, verwandelt z. B. Oxyde des Phosphors, Siliciums, Schwefels in die betreffenden Elemente, welche sich mit dem Eisen verbinden. Zugleich gelangen die den Erzen beigemengten Zuschläge zum Schmelzen und bilden die auf dem geschmolzenen Roheisen schwimmende Schlacke, welche die Hauptmenge der in den Erzen vorkommenden Verunreinigungen aufnimmt und zugleich das gebildete Eisen vor Oxydation schützt. Hat sich im Gestell genügend Eisen angesammelt, so wird zunächst die Schlacke durch eine hierfür bestimmte Oeffnung des Ofens, und schliesslich durch die Abstichöffnung das geschmolzene Eisen abgelassen, „abgestochen", und direct in Formen geleitet.

Die Schlacke war früher ein ausserordentlich lästiges Abfallsproduct. Gegenwärtig wird auch sie verwerthet, indem man sie entweder in flüssigem Zustande durch Einleiten in kaltes Wasser granulirt und dann mit Hülfe von Kalk zu Ziegeln formt, oder indem man sie durch einen Dampfstrom in Schlackenwolle verwandelt, welche als schlechter Wärmeleiter zum Umhüllen von Dampfleitungen, ferner zum Ausfüllen von Fussböden verwendet wird.

Der Betrieb eines Hohofens ist, wenn er nicht durch zwingende Ursachen, z. B. dringende Reparaturen, Mangel an Material oder durch schlechte Con-

juncturen unterbrochen wird, ein continuirlicher, da das Erlöschen (Ausblasen) bezw. das Anblasen eines Ofens mit bedeutenden Kosten verknüpft ist. Die Betriebszeit eines Ofens, die „Campagne oder Hüttenreise", richtet sich nach der Dauerhaftigkeit des verwendeten feuerfesten Materiales und beträgt im Durchschnitt 2—10 Jahre.

Schmiedeeisen.

Zur Gewinnung des Schmiedeeisens wird das Roh- oder Gusseisen in sog. „Frischherden" bei Zutritt von Luft und unter Zusatz von Schlacke bildenden Substanzen geschmolzen. Hierbei verbrennt der Kohlenstoff zum grössten Theile zu flüchtigem Kohlenoxyd, die übrigen Verunreinigungen (Phosphor, Schwefel, Silicium) werden gleichfalls oxydirt und von der Schlacke aufgenommen. Dieser Process — das Herdfrischen — wird so oft wiederholt (ein- bis dreimal), bis der Kohlenstoffgehalt auf das gewünschte Minimum herabgedrückt ist. Die von der Schlacke befreite, noch glühende Masse, „die Luppe", kommt nun unter den Hammer oder geht durch Walzen, wodurch der Kohlenstoff bis auf ein Minimum entfernt und die Masse möglichst gleichmässig durchgearbeitet wird.

Stahl.

Der Stahl steht bezüglich seines Kohlenstoffgehaltes, wie schon erwähnt, zwischen Gusseisen und Schmiedeeisen. Man wird ihn daher sowohl durch Zufuhr von Kohlenstoff aus dem Schmiedeeisen als auch durch Entziehung von Kohlenstoff aus dem Gusseisen gewinnen können.

a) Aus Schmiedeeisen durch Zufuhr von Kohlenstoff.

Cementstahl. Zur Darstellung desselben werden Stangen oder Blöcke reinsten Schmiedeeisens in thönernen Kästen in Holzkohlenpulver eingebettet und unter Luftabschluss 8—10 Tage bis zur Rothgluth erhitzt. Das Eisen nimmt dabei von aussen nach innen Kohlenstoff auf. Der so erhaltene Stahl muss, um ihm eine gleichmässige Vertheilung des Kohlenstoffs zu geben, mehreremal umgeschmiedet werden. — Auf demselben Princip beruht das in der Kleintechnik übliche Verstählen von Schmiedeeisen (Härten) durch gelbes Blutlaugensalz. Letzteres scheidet beim Erhitzen Kohlenstoff ab, welcher vom Eisen aufgenommen wird.

b) Aus Gusseisen durch Entziehung von Kohlenstoff.

Frischstahl. Durch dieses Verfahren kann nur ein sehr reines, von Phosphor, Schwefel und Silicium möglichst freies Gusseisen in Stahl übergeführt werden. — Das Gusseisen wird unter Luftzutritt so lange geschmolzen, bis der gewünschte Kohlenstoffgehalt erreicht ist.

Puddelstahl. Das Gusseisen wird in Flammöfen bei Luftzutritt geschmolzen und öfter umgerührt, bis eine schwammartige Masse resultirt.

Bessemer Stahl. Um den Bessemerprocess wirklich verstehen zu können, muss man sich in Erinnerung bringen, dass die Schmelzpunkte der verschiedenen Eisensorten erheblich aus einander liegen. Gusseisen 1500°, Stahl 1900°, Schmiedeeisen 2100°, dass ferner das Gusseisen durchschnittlich 5% Kohlenstoff enthält. Nach diesen gewichtsprocentischen Verhältnissen ist man im Allgemeinen nur zu leicht geneigt, diesen Gehalt an Kohlenstoff als eine unwesentliche Verunreinigung anzusehen. Man gewinnt jedoch ein ganz anderes Bild der Sache, wenn man diese Gewichtsprocente in Volumenverhältnisse überträgt. Unzweifelhaft wird mancher der Leser überrascht sein, wenn er vernimmt, dass diejenige Menge Kohlenstoff, welche in 1 Cubikmeter Gusseisen enthalten ist, 70 Cubikmeter Holzkohle entspricht.

In einem birnförmigen Gefässe aus Schmiedeeisen, welches inwendig mit feuerfestem Material ausgefüttert wird, „Birne oder Converter", werden etwa 5000 kg Gusseisen geschmolzen; in die geschmolzene Masse wird von dem Boden der Birne aus comprimirte Luft in feinen Strahlen eingeblasen. Es verbrennen nun zuerst (neben kleinen Mengen Eisen) der in dem Gusseisen enthaltene Kohlenstoff und das Silicium. Die dabei erzeugte Wärme (Silicium steht im Wärmeeffect dem Kohlenstoff gleich) ist so bedeutend, dass die Temperatur der Masse über 2000°, in der Regel bis auf 2900° steigt, also eine Temperatur, bei welcher sowohl Stahl wie Schmiedeeisen flüssig sind. Der Umstand, dass der ganze Bessemerprocess innerhalb 20—30 Minuten beendet ist, hat zur Folge, dass nur eine relativ geringe Wärmemenge verloren gehen kann, so dass bei diesem Verfahren die Schmelztemperatur des Stahles und Schmiedeeisens nur durch die im Gusseisen enthaltenen 5% Kohlenstoff erreicht wird, während bei dem Frisch- und Puddelprocess, welcher viele Tage in Anspruch nimmt, wegen des bedeutenden Wärmeverlustes der gleiche Effect selbst durch Anwendung grosser Mengen Brennmaterial nicht erreicht werden kann. (Bei den ebengenannten Processen verbrauchen 100 kg Gusseisen circa 100 kg Steinkohlen.) — Ist durch den Bessemerprocess die Entkohlung des Eisens eingetreten, so wird der Wind abgestellt, dem flüssigen Schmiedeeisen eine berechnete Menge kohlenstoffhaltigen Eisens zugesetzt und der erhaltene Gussstahl sofort in die bereitstehenden Formen ausgegossen. Die Endpunkte beim Bessemerprocess findet man durch spectralanalytische Beobachtung der aus dem Halse der Birne herausschlagenden Flammen.

Bis etwa 1878 konnte nach diesem Verfahren nur fast phosphorfreies Eisen zum Bessemerprocess benutzt werden und unsere deutschen Eisenerze, welche durchschnittlich alle phosphorhaltig sind, waren deshalb zur Erzeugung

von Stahl ungeeignet. So hatte *Krupp* bis zu dieser Zeit stets 5 Dampfer unterwegs, welche die phosphorfreien Eisenerze aus Spanien und Afrika holen mussten. Seit 1878 indessen ist durch das Entphosphorungsverfahren von *Thomas* und *Gilchrist* auch für unsere Eisenerze die Verarbeitung auf Stahl erschlossen. Das Verfahren von Thomas und Gilchrist beruht auf der Erkenntniss folgender Thatsachen. — Bei dem Bessemerprocess verbrennt zuerst das Silicium, dann der Kohlenstoff. In der Zeit, die zwischen diesen beiden Reactionen liegt, erfolgt die Verbrennung des Phosphors zu Phosphorsäure, welche in die Schlacken übergeht. Enthalten die letzteren aber freie Kieselsäure, und solche war ja in dem damals benutzten feuerfesten Material stets vorhanden, so wird durch dieselbe Phosphorsäure in Freiheit gesetzt und durch das bei der Verbrennung des Kohlenstoffs gebildete Kohlenoxyd zu Phosphor reducirt, welcher sich wieder mit dem Eisen verbindet. Es war also nöthig, die Bildung freier Kieselsäure zu verhindern; — die beiden genannten Forscher erreichten diesen Zweck durch Anwendung eines feuerfesten basischen Fütterungsmateriales für den Converter, welches die entstehende Kieselsäure sofort bindet. Als solches erwies sich der natürlich vorkommende Dolmit ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$) vorzüglich geeignet. Abgesehen davon, dass dies Verfahren namentlich auf die Entwickelung der deutschen Eisenindustrie auf das günstigste eingewirkt hat, ist dasselbe auch für die Landwirthschaft werthvoll geworden, da es gelungen ist, die abfallenden, mehrere Procente Phosphorsäure enthaltenden Schlacken zu Düngzwecken zu verwenden.

Die Härte des Stahles richtet sich nach seinem Kohlenstoffgehalt. Durch Wiedererwärmen kann man dem Stahl jede gewünschte Stufe von Weichheit geben. Einen practischen Maassstab der Härte bezw. der Weichheit hat man in den sog. Anlauffarben, welche der Stahl beim Erhitzen annimmt. In der Praxis macht man daher die Stahlgegenstände zuerst etwas härter als sie sein sollen und giebt ihnen dann durch „Anlassen“ den gewünschten Härtegrad, indem man sich nach den Anlauffarben richtet. Gelb angelaufener Stahl ist sehr hart, blau angelaufener namentlich sehr elastisch. Scheeren lässt man braun, Messerklingen purpurroth anlaufen. Durch anhaltendes Glühen kann man dem Stahl seinen Kohlenstoffgehalt und damit zugleich seine Härte und Elasticität ganz entziehen (Ausglühen von Eisendraht).

Ganz reines Eisen ist fast silberweiss und sehr weich. Sein spec. Gewicht ist = 7,8. In trockener Luft bleibt es unverändert; in feuchter Luft „rostet“ es, d. h. es wird oxydirt unter Bildung von Eisenhydroxyd $Fe_2(OH)_6$. Weil dieser Process nicht auf die Oberfläche sich beschränkt, sondern allmählig die ganze Masse in Mitleidenschaft zieht, so spricht man von einem „Zerfressen des Eisens durch Rost“. — Beim Erhitzen im Luft- oder im Sauerstoffstrom verbrennt es zu Eisenoxydoxydul Fe_3O_4. — In verdünnter Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure löst es sich unter Ent-

wickelung von Wasserstoff und Bildung der betreffenden Ferro- oder Oxydulsalze. Heisse Salpetersäure löst es unter Abscheidung von Stickoxyd zu salpetersaurem Eisenoxyd $Fe_2(NO_3)_6$. — Eisen, welches kurze Zeit in concentrirte Salpetersäure getaucht und dann schnell abgespült wurde, ist passiv, d. h. es löst sich in Säuren nicht mehr auf. (Ist neuerdings für Bauzwecke nutzbar gemacht.) Eine wichtige Eigenschaft des Eisens, welche es mit Nickel und Cobalt theilt, ist ferner die, dass es vom Magneten angezogen wird und selbst magnetische Eigenschaften annimmt; und zwar wird Schmiedeeisen leichter magnetisch wie Stahl, verliert aber seinen Magnetismus auch schneller wie dieser.

Das Arzneibuch hat das metallische Eisen in zwei Formen, als Ferrum pulveratum und als Ferrum reductum aufgenommen.

Ferrum pulveratum wird fabrikmässig in Tyrol durch Bearbeitung eines möglichst reinen Schmiedeeisens mit grossen, durch Wasserkraft getriebenen Feilen dargestellt. Je reiner das zur Verwendung gelangende Eisen ist, desto reiner wird auch das Eisenpulver ausfallen. Das fabrikmässig dargestellte ist häufig von dunkelgrauer bis schwarzgrauer Farbe, und da das Arzneibuch ein graues Pulver fordert, so muss beim Einkauf auf die Farbe Rücksicht genommen werden. Das reinste Eisenpulver liefern gefeilte Claviersaiten. — Es ist ein schweres, graues, schwach metallglänzendes Pulver, das vom Magneten angezogen wird und sich in verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure unter Wasserstoffentwickelung auflöst. Die so erhaltene Lösung giebt selbst in grosser Verdünnung mit rothem Blutlaugensalz einen blauen Niederschlag von Turnbull's Blau. Es enthalte mindestens 98 % metallisches Eisen.

Prüfung. Das beim Uebergiessen von 1 g Eisenpulver mit 15 ccm Wasser und 15 ccm Salzsäure entwickelte Wasserstoffgas darf Bleipapier innerhalb 5 Sekunden nicht mehr als bräunlich färben, sonst ist Schwefeleisen in unzulässiger Menge vorhanden. Wird das Gas entzündet, so darf man auf einem Porzellanschälchen keinen Arsenfleck (s. S. 118) erhalten. — Die erhaltene salzsaure Lösung, mit Schwefelwasserstoffwasser überschichtet, gebe keine dunkle Zone (Kupfer, Blei). — Ein anderer Theil der sauren Lösung soll, nachdem das Eisen durch Salpetersäure oxydirt und hierauf durch einen Ueberschuss von Ammoniak ausgefällt wurde, ein Filtrat geben, welches durch Schwefelammonium nicht weiss getrübt wird, andernfalls ist Zink vorhanden. — Die Lösung des in Salzsäure unlöslichen Theiles des Eisenpulvers in Salpetersäure darf weder durch Schwefelwasserstoff braun (Blei), noch durch Ammoniak blau (Kupfer) gefärbt werden. — Ueber die Bestimmung des Eisengehaltes s. Maassanalyse.

Ferrum (*hydrogenio*) *reductum*, reducirtes Eisen. Dieses Präparat sollte theoretisch reines metallisches Eisen sein; in der Praxis aber ist es ein Gemisch von feinvertheiltem metallischem Eisen und Eisenoxyduloxyd (Fe_3O_4). Zur Darstellung kleinerer Mengen füllt man ein Verbrennungsrohr mit möglichst reinem Eisenoxyd oder oxalsaurem Eisenoxydul, leitet einen constanten Strom von reinem Wasserstoffgas darüber und erhitzt längere Zeit bei dunkler Rothgluth. Der Inhalt des Rohres wird allmählig schwarz; die Reaction, welche sich durch nachstehende Gleichung ausdrücken lässt,



$$Fe_2O_3 + 3\,H_2 = 3\,H_2O + 2\,Fe$$

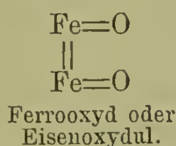
ist als beendet anzusehen, wenn sich am Ende des Rohres kein Wasser mehr condensirt. Man lässt im Wasserstoffstrome vollständig erkalten und füllt das erkaltete Präparat in Gläser. — Zur Erlangung eines guten Präparates ist wichtig, dass das zur Verwendung gelangende Wasserstoffgas rein und namentlich von Schwefelwasserstoff und Arsenwasserstoff frei ist. Man erlangt dies durch Einschaltung des bei Wasserstoff (S. 38) erwähnten Waschsystems. Ferner muss man im Wasserstoffstrom erkalten lassen, da das glühende Eisen an der Luft sofort zu Eisenoxyduloxyd verbrennen würde. Endlich darf die Temperatur nicht zu hoch gehalten werden, da man sonst ein zusammengesintertes und deshalb viel Eisenoxyd einschliessendes Präparat erhalten würde. Die Temperatur darf aber auch nicht zu niedrig sein, da das reducirte Eisen sonst leicht pyrophorisch wird, d. h. es entzündet sich an der Luft und verbrennt zu Fe_3O_4. — Es ist ein graues, glanzloses Pulver, welches vom Magneten angezogen wird und beim Erhitzen an der Luft zu schwarzem Eisenoxyduloxyd verglimmt. Es enthalte mindestens 90 % metallisches Eisen.

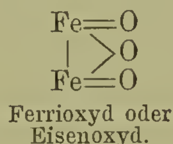
Prüfung. 1 g reducirtes Eisen werde mit 30 ccm Wasser und 15 ccm Salzsäure übergossen. Das hierbei entweichende Gas darf ein Bleiacetatpapier innerhalb 5 Sekunden überhaupt nicht verändern. (Wie bei Ferr. pulverat.) Desgleichen die folgenden Prüfungsvorschriften wie bei Ferrum pulveratum. — Der in Salzsäure unlösliche Rückstand darf nicht mehr als 1 % betragen. — 10 ccm Wasser, mit 2 g reducirtem Eisen geschüttelt, dürfen rothes Lackmuspapier nicht verändern (Natriumcarbonat, welches dem bei der Darstellung benützten Eisenoxyd in Folge mangelhaften Auswaschens anhaftet). — Ueber die Bestimmung des Eisengehaltes s. Maassanalyse.

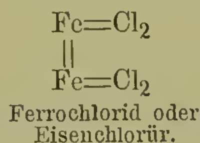
Anwendung. *Ferrum pulveratum* und *Ferrum reductum* werden als milde Eisenmittel innerlich gegeben.

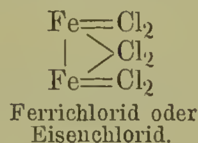
Das Eisen bildet zwei Salzreihen, nämlich *Oxydulsalze* und *Oxydsalze*. Die Oxydulsalze oder *Ferrosalze* leiten sich von dem Eisenoxydul oder *Ferrooxyd* Fe_2O_2, die Oxydsalze oder *Ferrisalze* von dem Eisenoxyd oder *Ferrioxyd* Fe_2O_3 ab.

Wie schon in der Einleitung bemerkt wurde, können wir uns diese Verbindungen vom *vierwerthigen Eisen* ausgehend nur dadurch erklären, dass wir annehmen, *zwei Eisenatome lagern sich unter Umständen* mit je einer oder je zwei Affinitäten aneinander und verbrauchen *die übrig bleibenden Valenzen* zur Bindung anderer Elementaratome:


Ferrooxyd oder Eisenoxydul.


Ferrioxyd oder Eisenoxyd.


Ferrochlorid oder Eisenchlorür.


Ferrichlorid oder Eisenchlorid.

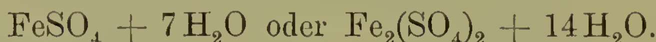
Sehen wir von dieser theoretischen Betrachtung ab, so erkennen wir, dass das einzelne Eisenatom in den Oxydulverbindungen *zwei* einwerthige Atome, in den Oxydverbindungen aber *drei* einwerthige Atome zu binden im Stande ist. Mit anderen Worten: in den Oxydulverbindungen erscheint das Eisenatom *zweiwerthig*, in den Oxydverbindungen *dreiwerthig*; wir erklären uns dieses Verhalten durch die eben angeführte Hypothese, dass die vierwerthigen Eisenatome einen Theil ihrer Valenzen in gegenseitiger Bindung halten.

In der Praxis pflegt man beim Schreiben der Formeln für die Eisenverbindungen nur die thatsächlichen Verhältnisse zum Ausdruck zu bringen, d. h. man schreibt die Oxydulverbindungen und Oxydverbindungen, wo es angeht, in *halbirten* Formeln. Das Eisenoxydul wird also durch die Formel FeO ausgedrückt, welche practisch das Gleiche besagt, wie die Formel Fe_2O_2; das Eisenchlorür erhält den Ausdruck $FeCl_2$, das Ferrosulfat die Formel $FeSO_4$.

Durch diese Schreibweise wird den factischen Verhältnissen, dass nämlich in den Oxydulverbindungen das Eisenatom zweiwerthig, in den Oxydverbindungen dagegen dreiwerthig erscheint, vollkommen Rechnung getragen; man muss nur im Auge behalten, in welcher Weise wir diese Thatsachen mit der von uns ange-

nommenen Vierwerthigkeit des Eisens in Einklang bringen können.

Da die meisten Lehrbücher die halbirten Formeln gebrauchen, so sollen diese auch hier in Anwendung kommen, da andernfalls, namentlich bei Angabe des Krystallwassers sich scheinbar erhebliche Differenzen ergeben würden. Der Eisenvitriol krystallisirt mit 7 Mol. H_2O, wenn wir diesem Salze die Formel $FeSO_4$ zu Grunde legen. Nehmen wir aber die verdoppelte Formel an, so muss auch das Krystallwasser verdoppelt werden, man hätte also die Wahl zwischen den folgenden Ausdrücken



$$FeSO_4 + 7\,H_2O \text{ oder } Fe_2(SO_4)_2 + 14\,H_2O.$$

Um diese verwirrenden Consequenzen zu vermeiden, sollen also, wo es angeht, die halbirten Formeln benutzt werden.

Ferro- oder Eisenoxydulverbindungen.

Dieselben entstehen durch Auflösen von Eisen in verdünnten Säuren und können auch durch Reduction der Ferriverbindungen erhalten werden. In wasserhaltigem Zustande sind sie meist hell gefärbt, in wasserfreiem Zustande oft farblos. Sie haben die Neigung, Sauerstoff aufzunehmen, „sich zu oxydiren" (schon an der Luft) und in die entsprechenden Oxyd-(Ferri-)Verbindungen überzugehen. Sie wirken daher in vielen Fällen als Reductionsmittel.

Ferrooxyd, FeO, Eisenoxydul. Wird durch Reduction von Ferrioxyd mittelst Kohlenoxyd erhalten



$$Fe_2O_3 + CO = CO_2 + 2\,FeO$$

und bildet ein schwarzes Pulver, welches sich an der Luft, namentlich beim Erhitzen, leicht in Ferrioxyd Fe_2O_3 verwandelt.

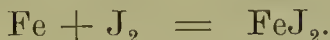
Ferrohydrooxyd, $Fe(OH)_2$, Eisenoxydulhydrat wird erhalten durch Fällen von Eisenoxydulsalzlösungen *(Ferrum sulfuricum)* mit Kalilauge bei Abwesenheit von Luft. Es ist ein ursprünglich weisses Pulver, welches durch Sauerstoffaufnahme sehr bald bläulichgrün wird und überhaupt sehr zur Oxydation neigt.

Ferrochlorid, $FeCl_2$, Eisenchlorür, *Ferrum chloratum*, entsteht durch Auflösen von Eisen in Salzsäure. Aus wässriger Lösung krystallisirt das Salz mit $4\,H_2O$ in schönen grünen Krystallen,

die leicht zerfliessen und sich an der Luft leicht oxydiren. Beim Erhitzen wird das Wasser abgegeben; es hinterbleibt das wasserfreie Salz als weisses Pulver mit grünlichem Stich, welches etwas haltbarer als das krystallisirte Präparat ist. — Eine Lösung des Ferrochlorids in Wasser war früher unter dem Namen *Liquor ferri chlorati* officinell.

Ferrobromid, $FeBr_2$. Eisenbromür wird durch Auflösen von Eisen in Bromwasserstoffsäure erhalten. Aus der conc. wässrigen Lösung krystallisirt das Salz mit $6 H_2O$ in blaugrünen Tafeln.

Ferrojodid, FeJ_2, Eisenjodür, *Ferrum jodatum*. Entsteht sehr leicht durch Zusammenbringen von Jod und Eisenpulver im Ueberschuss bei Anwesenheit von Wasser. Die Reaction wird event. durch schwaches Erwärmen unterstützt.



$$Fe + J_2 = FeJ_2.$$

Aus der concentrirten wässrigen Lösung, die sich übrigens leicht oxydirt und daher möglichst schnell eingedampft werden muss, scheidet sich das Salz in hellgrünen Krystallen mit $4 H_2O$ ab. — Um diesem Präparate eine grössere Haltbarkeit zu verleihen, schrieben frühere Pharmacopöen vor, es mit reducirenden Stoffen, z. B. Milchzucker, zu mischen. Eine solche Mischung von bestimmtem Eisenjodürgehalt war das früher officinelle *Ferrum jodatum saccharatum*, dessen Haltbarkeit indessen auch nur eine begrenzte ist. Der *Liquor ferri jodati* des Arzneibuches enthält 50 % wasserfreies FeJ_2.

Ferrosulfat, $FeSO_4 + 7 H_2O$, schwefelsaures Eisenoxydul, *Ferrum sulfuricum*, wird in reinem Zustande erhalten durch Auflösen möglichst reinen Eisens in verdünnter Schwefelsäure. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt das Salz $FeSO_4 + 7 H_2O$ in grossen grünen Krystallen, welche sehr zur Oxydation neigen und leicht oberflächlich verwittern. In Alkohol ist das Salz unlöslich. Das Arzneibuch hat zur Darstellung eines haltbaren und reinen Präparates folgende Vorschrift gegeben:

2 Th. Eisendraht werden in einer Mischung von 3 Th. Schwefelsäure und 8 Th. Wasser gelöst:



$$Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2.$$

Die erhaltene Ferrosulfatlösung wird noch warm in 4 Th. Weingeist hineinfiltrirt, welches das Ferrosulfat unlöslich niederschlägt. Man wäscht den Niederschlag mit Weingeist nach und trocknet ihn an der Luft.

Man erhält es so als hellgrünes Krystallpulver, welches sich in 1,8 Th. Wasser zu einer grünlich blauen Flüssigkeit löst, welche auf Zusatz von Baryumnitrat einen weissen Niederschlag von Baryumsulfat, auf Zusatz von rothem Blutlaugensalz (Ferricyankalium) einen blauen Niederschlag von Turnbull's Blau giebt. Die wässrige, mit ausgekochtem Wasser bereitete Lösung des Ferrosulfates darf kaum sauer reagiren!

Prüfung. Werden 2 g Ferrosulfat in Wasser gelöst und, nach dem Oxydiren durch Salpetersäure oder Bromwasser, mit Ammoniak gefällt, so soll sich ein farbloses Filtrat ergeben (Blaufärbung würde Kupfer anzeigen), welches durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden darf (eine weisse Fällung würde Zink, eine fleischfarbene Mangan anzeigen) und beim Abdampfen und Erhitzen keinen Rückstand hinterlassen soll. Derselbe könnte aus Verunreinigung durch Alkalien, bezw. Magnesia bestehen.

Anwendung. Ferrum sulfuricum und Ferr. sulf. siccum werden als styptisches Eisenpräparat, besonders aber in Form der Blaud'schen Eisenpillen verordnet.

Ferrum sulfuricum siccum. Beim Liegen an trockner Luft, schneller beim Erhitzen auf 100° verliert das Ferrosulfat 6 Mol. Krystallwasser, während das letzte Mol. Wasser erst bei 300° entweicht. Unter dem Namen Ferrum sulfuricum sicc. hat das Arzneibuch ein Präparat aufgenommen, welches erhalten wird, wenn man 100 Th. Ferrosulfat in einer Porzellanschale bei 100° so lange erhitzt, bis der Rückstand 64—65 Th. beträgt. Das Präparat entspricht annähernd der Formel



$$FeSO_4 + H_2O.$$

Ferrum sulfuricum crudum, roher Eisenvitriol, wird in der Grosstechnik gewonnen, indem man natürlich vorkommendes Schwefeleisen, FeS_2, durch Rösten in Einfach-Schwefeleisen, FeS, überführt und dieses unter bisweiligem Besprengen mit Wasser der Oxydation durch die Luft überlässt. Der gebildete Eisenvitriol wird durch Ausziehen mit Wasser und Krystallisiren gesammelt. Dieses Product ist stets stark verunreinigt, namentlich mit Eisenoxyd, freier Schwefelsäure, mit Kupfersulfat und Zinksulfat und Thonerdeverbindungen. Es dient zu Bädern und Desinfectionszwecken und in der Technik zur Gerberei, Dintenfabrikation und zum Färben.

Ferrophosphat, $Fe_3(PO_4)_2 + 8H_2O$, phosphorsaures Eisenoxydul, *Ferrum phosphoricum oxydulatum*, wird aus Oxydulsalz-

lösungen (Ferr. sulfuric.) durch Natriumphosphat gefällt. Es ist ein anfangs weisses Pulver, das aber durch Oxydation an der Luft sehr bald eine bläuliche Farbe annimmt. Das übliche, in den Officinen unter dem obigen Namen vorräthige blaue Präparat ist daher ein Gemisch von Ferrophosphat mit Ferriphosphat. In Säuren ist es leicht löslich. — Milde wirkendes Eisenpräparat.

Ferrocarbonat, $FeCO_3$, *Ferrum carbonicum* (oxydulatum), kommt in der Natur als Spatheisenstein krystallisirt vor. Künstlich erhält man dasselbe durch Fällen einer Ferrosalzlösung mit Natriumcarbonat als amorphen, weissen oder bläulich-weissen Niederschlag, welcher sich an der Luft sehr rasch oxydirt und unter Abgabe von Kohlensäureanhydrid in Ferrohydroxyd übergeht. Bei Anwesenheit von reducirenden Substanzen, z. B. Zucker, wird die leichte Oxydirbarkeit dieses Präparates erheblich gemindert. Eine solche Mischung von Ferrocarbonat mit Rohrzucker und Milchzucker hat die Pharmacopöe unter dem Namen Ferrum carbonicum saccharatum recipirt.

Ferrum carbonicum saccharatum. Zuckerhaltiges Ferrocarbonat.

Darstellung. Man fällt 5 Th. Ferrosulfat in wässriger Lösung mit 3,5 Th. Natriumbicarbonat, wäscht den Niederschlag von Ferrocarbonat aus, dampft ihn mit 1 Th. Milchzucker und 3 Th. Rohrzucker zur Trockne und vermischt den Rückstand mit Zuckerpulver bis auf 100 Th. Gesammtgewicht.

Prüfung. Es sei ein grünlichgraues, süsses, etwas nach Eisen (styptisch) schmeckendes Pulver, welches 10 % metallisches Eisen enthalten soll. — In Salzsäure soll es sich unter reichlicher Kohlensäureentwickelung zu einer grünlich gelben Flüssigkeit lösen, welche nach dem Verdünnen mit Wasser sowohl mit gelbem als auch mit rothem Blutlaugensalze einen blauen Niederschlag geben soll. Ein Eisenoxydgehalt ist also zugelassen. Die mit Hülfe einer möglichst geringen Menge Salzsäure dargestellte wässrige Lösung (1 = 50) darf durch Baryumnitratlösung kaum getrübt werden (weisser N. = Baryumsulfat). Ueber die Bestimmung des Eisengehaltes siehe Maassanalyse.

Ferrosulfid, FeS, *Ferrum sulfuratum.* Einfach-Schwefeleisen, Eisensulfür wird durch Zusammenschmelzen äquivalenter Mengen Eisenpulver (oder Spähne) und Schwefel erhalten. Es bildet grauschwarze Massen von metallischem Bruch. In Wasser ist es unlöslich, löst sich dagegen in allen verdünnten Säuren leicht unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas auf,



$$FeS + 2\,HCl = FeCl_2 + H_2S$$

und dient daher als bequemstes Material für Darstellung von Schwefelwasserstoffgas. Als Säure wendet man entweder Salzsäure oder Schwefelsäure an, doch ist erstere vorzuziehen, weil das gebildete Ferrochlorid ($FeCl_2$) nicht so leicht auskrystallisirt, wie das event. entstehende Ferrosulfat $FeSO_4 + 7 H_2O$.

Reactionen der Ferro- oder Eisenoxydulverbindungen.

Mit rothem Blutlaugensalze geben sie einen blauen Niederschlag von Turnbull's Blau.

Kaliumpermanganat in saurer Lösung wird entfärbt; die Eisenoxydulverbindungen gehen dabei in die entsprechenden Oxydsalze über.

Gerbsäure erzeugt Fällung.

Ferri- oder Eisenoxydverbindungen.

Ferrioxyd, Fe_2O_3, Eisenoxyd, *Ferrum oxydatum*, kommt in der Natur krystallisirt als Eisenglanz (stahlgrau) vor, ferner als Hämatit (Lapis haematitis), welcher vom Volke „Blutstein" oder Röthel genannt wird. Mit Thonerde verbunden, findet es sich in vielen Mineralien, z. B. im rothen Ocker, in der Terra Siena u. a. Künstlich kann es erhalten werden durch starkes Glühen aller sauerstoffhaltigen Eisenverbindungen, z. B. des entwässerten Ferrosulfates. Das bei der Fabrikation der Nordhäuser Schwefelsäure abfallende Ferrioxyd führt die Namen Colcothar, Caput mortuum, Todtenkopf. — In reinem Zustande gewinnt man es durch Glühen von reinem Ferrihydroxyd $Fe_2(OH)_6$, s. dieses. Das reine Eisenoxyd ist ein braunrothes Pulver, welches, namentlich wenn es stark geglüht wurde, in Säuren nur schwer löslich ist. In der Medicin wird es bisweilen unter dem Namen *Ferrum oxydatum fuscum* in Pulvern und Pillen als geschmackloses, mildes Eisenpräparat verschrieben.

Ferrihydroxyd, $Fe_2(OH)_6$, Eisenhydroxyd, *Ferrum hydroxydatum.* Das normale Eisenhydroxyd der vorstehenden Zusammensetzung erhält man durch Fällen einer Ferrisalzlösung (Ferrum sesquichloratum oder sulfuric. oxydatum) mit Kalihydrat, Natron-

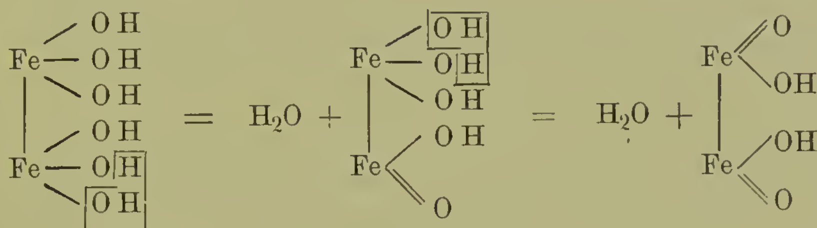
hydrat, Ammoniak oder Magnesiumoxyd bei niederer Temperatur.



$$Fe_2Cl_6 + 6NH_4 . OH = 6NH_4Cl + Fe_2(OH)_6.$$

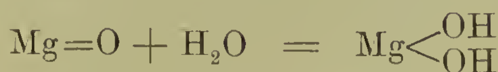
In der Praxis wendet man meist Ammoniak als Fällungsmittel an, weil Ammoniaksalze sich leichter auswaschen lassen als die entsprechenden Kalium- oder Natriumverbindungen. — Es bildet einen voluminösen, gallertartigen braunen Niederschlag, der sich in Säuren leicht und auch in neutralen Eisenoxydsalzlösungen (s. Ferrioxychlorid) auflöst.

Wird die Fällung bei erhöhter Temperatur vorgenommen, oder aber wird das normale Präparat längere Zeit hindurch aufbewahrt oder erwärmt, so tritt Wasserabspaltung ein, und es resultiren wasserärmere Eisenhydroxyde, von der Zusammensetzung $Fe_2O_5H_4$ und $Fe_2O_4H_2$



welche sich besonders durch ihre schwierigere Löslichkeit in verdünnten Säuren von dem normal zusammengesetzten $Fe_2(OH)_6$ unterscheiden. — Das normale Eisenhydroxyd $Fe_2(OH)_6$ bildet jedoch den wirksamen Bestandtheil des früher officinellen *Antidotum Arsenici.* Das letztere wird dargestellt, indem man 100 Th. Liq. ferri sulfurici oxydati mit 250 Th. Wasser vermischt und dann dieser Lösung unter Umschütteln und möglichstem Ausschluss aller Erwärmung in kleinen Portionen einen durch Anreiben von 15 Th. Magnesia usta mit 250 Th. Wasser hergestellten Brei hinzufügt.

Der chemische Vorgang ist ein sehr einfacher. Das Magnesiumoxyd (Magnesia usta) verbindet sich mit Wasser zu Magnesiumhydroxyd; dieses setzt



$$Mg{=}O + H_2O = Mg{<}^{OH}_{OH}$$

sich mit dem Ferrisulfat zu Magnesiumsulfat und Ferrihydroxyd um.



$$Fe_2(SO_4)_3 + 3Mg(OH)_2 = 3MgSO_4 + Fe_2(OH)_6.$$

Die Wirkung des Ferrihydroxydes beruht darauf, dass sich dasselbe mit arseniger Säure zu unlöslichem arsenigsaurem Eisenoxyd, Ferriarsenit $(AsO_3)_2Fe_2$ verbindet.



$$Fe_2(OH)_6 + As_2O_3 = 3\,H_2O + Fe_2(AsO_3)_2.$$

Da diese Eigenschaft nur dem normalen Hydroxyd $Fe_2(OH)_6$, nicht aber den wasserärmeren $Fe_2O_5H_4$ und $Fe_2O_4H_2$ zukommt, so erklärt sich daraus, weshalb die Pharm. Germ. II. bei der Bereitung dieses wichtigen Arzneimittels die Vermeidung jeder Erwärmung und die Darstellung *„non nisi ad dispensationem"* vorschrieb.

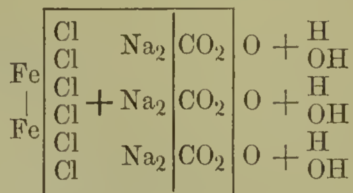
Eine weitere wichtige Eigenschaft des Ferrihydroxydes ist die, dass es sich in Zucker bei Gegenwart von freiem Natriumhydrat unter Bildung von Natriumferrisaccharat auflöst. Auf Grund dieses Verhaltens ist von dem Arzneibuch das Präparat Ferrum oxydatum saccharatum solubile aufgenommen worden, welches eine Mischung des Natriumferrisaccharates mit Zucker ist.

Ferrum oxydatum saccharatum, Eisenzucker.

Darstellung. 30 Th. Eisenchloridlösung werden mit 150 Th. Wasser verdünnt; dann wird nach und nach unter Umrühren eine Lösung von 26 Th. Natriumcarbonat (kryst.) in 150 Th. Wasser in der Weise zugesetzt, dass man einen neuen Zusatz von Natriumcarbonatlösung erst dann wieder macht, wenn der durch einen vorhergehenden Zusatz entstandene Niederschlag sich wieder gelöst hat. Dieses Wiederauflösen findet gegen das Ende der Fällung nicht mehr statt. Nach beendeter Fällung wird das ausgeschiedene Eisenhydroxyd durch Decanthiren gewaschen, bis alles Chlornatrium bis auf Spuren entfernt ist, alsdann auf einem angefeuchteten Tuche gesammelt und nach dem Abtropfen gelinde abgepresst.

Hierauf vermischt man in einer Porzellanschale den Niederschlag mit 50 Th. Zuckerpulver und mit Natronlauge bis zu 5 Th. (d. h. mit nicht mehr Natronlauge als 5 Th.), erwärmt die Mischung bis zur Auflösung, verdampft sie zur Trockne und mischt dem zu einem feinen Pulver zerriebenen Rückstande so viel Zuckerpulver zu, dass das Gesammtgewicht 100 Th. beträgt.

Zu dieser Vorschrift wäre nachstehendes hinzuzufügen. Durch Fällen von Ferrichlorid (Liquor ferri sesquichlorati) mit Natriumcarbonat in wässriger Lösung entsteht unter Entweichen von Kohlensäureanhydrid Ferrihydroxyd.





$$Fe_2Cl_6 + 3\,Na_2CO_3 + 3\,H_2O = 6\,NaCl + 3\,CO_2 + Fe_2(OH)_6.$$

Das Wiederauflösen des zunächst gefällten Ferrohydroxydes findet nur im Anfange der Fällung statt, so lange nämlich noch genügende Mengen von unverändertem Ferrichlorid vorhanden sind, um das Ferrihydroxyd zu basischem Ferrichlorid zu lösen; s. S. 284.

Das Ferrihydroxyd hat, wie schon erwähnt, die Eigenschaft, sich in Zucker bei Gegenwart von Natriumhydroxyd unter Bildung von Natriumferrisaccharat zu lösen.

Das Ferrum oxydatum saccharatum (solubile) ist ein rothbraunes, süsses, etwas nach Eisen schmeckendes Pulver, dessen Eisengehalt mindestens = 2,8 % metallischem Eisen entsprechen soll; mit 20 Th. heissem Wasser soll es eine völlig klare, rothbraune, kaum alkalisch reagirende Lösung geben, welche durch Zusatz von gelbem Blutlaugensalz (Kaliumferrocyanid) nicht verändert werden soll. Wird aber zugleich Salzsäure hinzugefügt, so soll ein anfangs schmutzig grüner, allmählig rein blau werdender Niederschlag von Berliner Blau entstehen. (Reaction auf Eisenoxyd; dieselbe entsteht aber erst auf Zusatz von Salzsäure, weil in dieser organischen Verbindung das Eisen maskirt ist.) (Siehe Blutlaugensalze.)

Prüfung. Die 5procentige Lösung, mit einem Ueberschuss von verdünnter Salpetersäure erhitzt, darf nach dem Erkalten durch Silbernitrat nur schwach getrübt werden, es dürfen also nur geringe Mengen Chloride vorhanden sein. — Ueber die Bestimmung des Eisengehaltes s. Maassanalyse.

Anwendung. Als mildes, süsslich schmeckendes Eisenpräparat namentlich in der Kinderpraxis; stört die Verdauung nicht.

Ferrichlorid, $FeCl_3$, Eisenchlorid, wird in wasserfreiem Zustande durch Verbrennen von dünnem Eisendraht im Chlorstrom in Form cantharidenglänzender Blättchen erhalten. Dieselben sind sehr hygroscopisch und in Wasser, Alkohol und Aether löslich. — Eine wässrige Auflösung des Ferrichlorids ist unter dem Namen Liquor ferri sesquichlorati officinell.

Liquor ferri sesquichlorati, Eisenchloridlösung.

Darstellung. 100 Th. abgeriebener Eisendraht werden in 250 Th. reiner Salzsäure gelöst und die Ferrochlorid enthaltende Lösung durch Erhitzen mit 135 Th. reiner Salpetersäure oxydirt bezw. in Ferrichlorid verwandelt. Man dampft zur Verjagung der Stickstoffsäuren ein, bis für 100 Th. met. Eisen = 483 Th. Rückstand vorhanden sind und verdünnt diese mit Wasser bis auf 1000 Th. Zur Erläuterung der Darstellung diene Folgendes:

Das Eisen löst sich in der Salzsäure unter Wasserstoffentwickelung zu Ferrochlorid,



$$Fe + 2HCl = H_2 + FeCl_2.$$

Das Arzneibuch schreibt einen Ueberschuss von Eisen vor, um die Auflösung der in jedem technischen Eisen befindlichen Metalle Kupfer, Blei, zu verhindern. Die erhaltene Ferrochloridlösung wird mit Salzsäure und Salpetersäure erwärmt. Eine solche Mischung entwickelt, wie unter Königswasser erwähnt wurde, freies Chlor unter gleichzeitiger Bildung von niederen Oxyden des Stickstoffs (NO und NO_2). Das Chlor wirkt oxydirend auf das Ferrochlorid ein und führt dasselbe in Ferrichlorid über,



$$FeCl_2 + Cl = FeCl_3.$$

Die Oxyde des Stickstoffs entweichen zum Theil, theilweise aber lösen sie sich in der Eisenlösung und verleihen derselben eine characteristische dunkle Färbung. Um diese Stickstoffverbindungen vollkommen zu entfernen und um die überschüssige Salzsäure zu verjagen, ist von dem Arzneibuche die Concentration auf 483 Th. vorgeschrieben. Ein gutes Präparat muss frei sein von fremden Metallen, von basischem Salz, von freier Salzsäure und Salpetersäure und von Eisenoxydulverbindungen. Der Liquor ferri sesquichlorati ist eine gelbbraune Flüssigkeit, welche bei einem spec. Gewicht von 1,280—1,282 rund 10 Th. metallisches Eisen enthält. Mit Wasser verdünnt giebt er auf Zusatz von Silbernitrat einen weissen Niederschlag von Chlorsilber, auf Zusatz von gelbem Blutlaugensalz (Ferrocyankalium) einen blauen Niederschlag von Berliner Blau.

Eisenchlorid giebt mit Eiweiss und mit Blut ein festes Coagulum.

Prüfung. Man erkennt: freie Salzsäure durch Nebelbildung beim Annähern eines mit Ammoniak befeuchteten Glasstabes; freies Chlor durch Blaufärbung eines mit Zinkjodidstärkelösung befeuchteten Papieres, welches über die Flüssigkeit gehalten wird; basisches Eisenchlorid durch Entstehung eines Niederschlages, wenn 3 Tropfen Eisenchloridlösung mit 10 ccm Natriumthiosulfat bis zum Sieden erhitzt werden; Eisenoxydulsalz durch Blaufärbung mit Ferricyankalium. — Werden 5 ccm des Präparates nach dem Verdünnen durch 20 ccm Wasser mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt und bis zum Zusammenballen des entstandenen Niederschlages geschüttelt, so soll das Filtrat farblos sein. (Blaufärbung würde Kupfer anzeigen.) Ein Theil des Filtrates wird verdampft und schwach geglüht; es darf keinen Rückstand hinterlassen (Alkalien oder alkalische Erden). — Werden 2 ccm dieses Filtrates mit 2 ccm conc. reiner Schwefelsäure gemischt und mit 1 ccm Ferrosulfatlösung überschichtet, so darf sich an der Berührungsstelle keine braune, von Salpetersäure herrührende Zone bilden. Endlich darf das mit Essigsäure angesäuerte Filtrat durch Baryumnitrat nicht getrübt (Schwe-

felsäure), noch durch gelbes Blutlaugensalz verändert werden. Letzteres Reagens würde durch eine Braunfärbung Kupfer, durch einen weissen Niederschlag Zink anzeigen. — Wird 1 ccm Eisenchloridlösung mit 3 ccm Zinnchlorürlösung versetzt, so darf innerhalb einer Stunde eine Färbung nicht eintreten (Arsen).

Ferrum sesquichloratum, krystall. Eisenchlorid. Werden 1000 Th. des officinellen Liquor ferri sesquichlorati im Wasserbade bis auf 483 Th. eingedampft, so erstarrt der Rückstand, falls er an einen kühlen, vor Feuchtigkeit geschützten Ort (Exsiccator) gebracht wird, nach dem Erkalten zu einer gelben krystallinischen Masse. Es ist dies das von dem Arzneibuche recipirte Ferrum sesquichloratum; dasselbe besitzt die Formel $FeCl_3 + 6H_2O$. — Dasselbe bildet gelbe krystallinische sehr hygroscopische Massen, die an der Luft leicht zerfliessen und in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind. Die Prüfung auf Reinheit geschieht in der unter Liq. ferri sesquichlorati angegebenen Weise.

Ein wasserärmeres Präparat von der Zusammensetzung $FeCl_3 + 3H_2O$ wird in Form dunkelrother Krystallmassen erhalten, wenn man eine bis zur Sirupconsistenz eingeengte Eisenchloridlösung unter Abschluss von Feuchtigkeit erkalten lässt.

Aufbewahrung. Da das Ferrichlorid durch den Einfluss des Sonnenlichtes zu Ferrochlorid reducirt wird, so ist es vor Licht geschützt aufzubewahren.

Anwendung. Eisenchlorid in Substanz oder conc. Lösung wirkt ätzend, in starker Verdünnung adstringirend und blutstillend. Zur Anwendung gelangt in der Regel der *Liquor ferri sesquichlorati* äusserlich als Aetzmittel, in Verdünnung als adstringirendes und blutstillendes Mittel. Die innere Darreichung beschränkt sich auf Fälle von Magen- und Darmblutungen. Um Eisenwirkung zu erzielen, benützt man das Eisenchlorid nur selten, da es die Verdauung stört. Das krystall. Eisenchlorid dient nur zur Herstellung eines blutstillenden Collodiums und zur Verwendung in Pillen.

Das Ferrichlorid besitzt die Eigenschaft, in wässriger Lösung frisch gefälltes Ferrihydroxyd aufzulösen und mit diesem lösliches basisches Ferrichlorid (Ferrioxychlorid) zu bilden. Eine solche Lösung ist unter dem Namen *Liquor ferri oxychlorati* officinell.

Liquor ferri oxychlorati. Frühere Beobachtungen hatten ergeben, dass man durch Dialyse einer Mischung von Ferrichloridlösung mit Ferrihydroxyd eine Eisenlösung erhalte, in welcher durch Silbernitrat sich Chlor nicht nachweisen lasse. Man glaubte, eine lösliche Modification des Ferrihydroxydes gefunden zu haben

und nannte das Präparat Liquor ferri oxydati dialysati. Spätere Untersuchungen lehrten, dass dies nicht richtig sei, dass die betreffende Lösung vielmehr ein lösliches basisches Ferrichlorid (Ferrioxychlorid) enthalte, in welchem das Chlor so maskirt sei, dass es sich durch die gewöhnlichen Reactionen nicht nachweisen lasse, und dass man das gleiche Präparat durch Auflösen von frisch gefälltem Ferrihydroxyd in Ferrichlorid erhalten könne.

Darstellung. 35 Th. Liquor ferri sesquichlorati werden mit 160 Th. destillirtem Wasser verdünnt und unter Umrühren in eine Mischung von 35 Th. Liquor Ammonii caustici und 320 Th. destillirtem Wasser eingetragen. Der entstandene Niederschlag wird durch Decanthiren gewaschen, bis das ablaufende Wasser nach dem Ansäuern mit Salpetersäure durch Silbernitrat nicht mehr getrübt wird, hierauf auf ein leinenes Colatorium gebracht und vorsichtig abgepresst. Die resultirende krümelige Masse wird mit etwas Wasser angerieben und nach Zusatz von 3 Th. Salzsäure unter bisweiligem Umschütteln so lange bei mittlerer Temperatur stehen gelassen, bis völlige Lösung erfolgt ist, und die Flüssigkeit alsdann auf das spec. Gewicht 1,05 gebracht.

Aus der Ferrichloridlösung wird durch Ammoniak Ferrihydroxyd gefällt. Etwa der neunte Theil desselben wird durch die zugefügte Salzsäure zu Ferrichlorid verwandelt, welches die übrigen $^8/_9$ zu einem basischen Ferrichlorid oder (Ferrioxychlorid) von der Zusammensetzung $FeCl_3 + 8\,Fe(OH)_3$ auflöst.

Der Liquor ferri oxychlorati ist eine klare, rothbraune, geruchlose Flüssigkeit von wenig adstringirendem Geschmack. Er enthält 3,5 % metallisches Eisen und lässt sich mit Wasser sowohl wie auch mit Alkohol klar mischen. Mit vielen neutralen Salzen, z. B. Ferrosulfat, giebt er Niederschläge; mit Eiweisslösung entsteht unlösliches Eisenalbuminat.

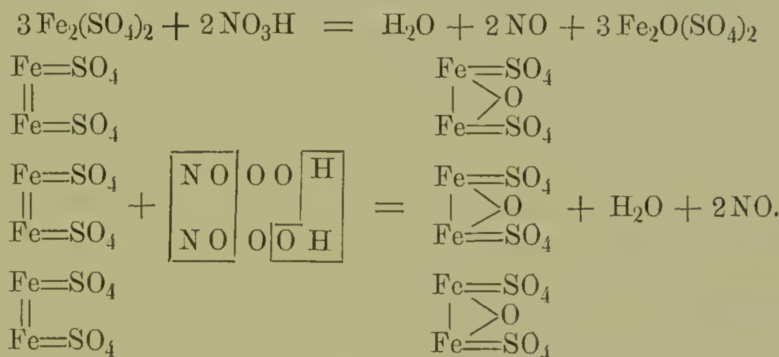
Prüfung. Wird 1 cc der Flüssigkeit mit 19 cc Wasser verdünnt, so darf sich nach dem Ansäuern mit 1 Tropfen Salpetersäure, auf Zusatz von 1 Tropfen der volumetrischen Silberlösung, bei durchfallendem Lichte keine Trübung zeigen. Es soll daher kein auf die gewöhnliche Weise nachweisbares Chlor vorhanden sein. Der Chlorgehalt der Lösung kann nachgewiesen werden durch Schmelzen einer getrockneten Menge mit Soda. Die filtrirte wässrige Lösung der Schmelze giebt nach dem Ansäuern mit Salpetersäure auf Zusatz von Silbernitrat weisses Chlorsilber.

An Stelle von *Liquor Ferri oxydati dialysati* kann *Liquor Ferri oxychlorati* abgegeben werden. Will der Arzt also das durch Dialyse dargestellte Präparat haben, so muss er es ausdrücklich bemerken, z. B. hinzufügen: *per dialys. paratum.*

Ferrisulfat, $Fe_2(SO_4)_3$, schwefelsaures Eisenoxyd, *Ferrum sulfuricum oxydatum,* wird durch Oxydation des Ferrosulfates mittelst Salpetersäure bei Gegenwart von Schwefelsäure erhalten.

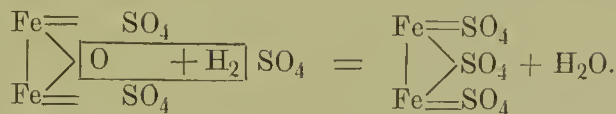
Liquor ferri sulfurici oxydati. Zur Darstellung werden 70 Th. Ferrosulfat (Ferrum sulfuricum pur) in 40 Th. Wasser gelöst und mit 15 Th. conc. reiner Schwefelsäure und 18 Th. reiner Salpetersäure vermischt in einem Kolben auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis die Flüssigkeit braun und klar geworden ist und ein Tropfen, mit Wasser verdünnt und mit rothem Blutlaugensalz versetzt, sich nicht mehr blau färbt, d. h. bis alles Eisenoxydulsalz in Eisenoxydsalz übergeführt ist. Hierauf verdampft man die Lösung in einer tarirten Porzellanschale bis auf 100 Th., löst diesen Rückstand in wenig Wasser auf, verdampft ihn wiederum bis auf 100 Th. und wiederholt diese Operationen so oft, bis an der heissen Flüssigkeit der Geruch nach Salpetersäure nicht mehr wahrzunehmen und letztere auch durch eine chemische Prüfung nicht mehr nachzuweisen ist. Alsdann verdünnt man die Lösung nach dem Erkalten mit destillirtem Wasser bis auf 160 Th.

Den hierbei stattfindenden Vorgang kann man sich zweckmässig in zwei Phasen verlaufend vorstellen. — Die Salpetersäure oxydirt, indem sie dabei selbst zu Stickoxyd (NO) reducirt wird, das Ferrosulfat zu Ferrioxysulfat

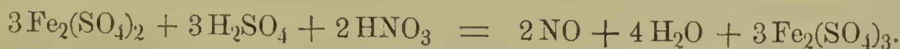


$$3\,Fe_2(SO_4)_2 + 2\,NO_3H = H_2O + 2\,NO + 3\,Fe_2O(SO_4)_2$$

Das gebildete Ferrioxysulfat wird durch die vorhandene Schwefelsäure in Ferrisulfat umgewandelt.



Der ganze Vorgang würde sich also durch nachstehende Formel ausdrücken lassen:



$$3\,Fe_2(SO_4)_2 + 3\,H_2SO_4 + 2\,HNO_3 = 2\,NO + 4\,H_2O + 3\,Fe_2(SO_4)_3.$$

Das gebildete Stickoxyd ist anfangs in der Ferrisulfatflüssigkeit gelöst und ertheilt derselben eine characteristische dunkle Färbung. Um dasselbe zu entfernen, wurde von der Pharm. Germ. II das mehrmalige Abdampfen vorgeschrieben. — Der Liquor ferri sulfurici oxydati ist eine klare, etwas dickliche, bräunlich gelbe Flüssigkeit von 1,428—1,430 spec. Gewicht, die 10 % metallisches Eisen enthält.

Ferrisulfatflüssigkeit dient lediglich zur Bereitung des *Antidotum Arsenici.*

Ferrinitrat, $Fe(NO_3)_3$, **Salpetersaures Eisenoxyd**, wird durch Auflösen von Eisen oder Eisenoxyd in Salpetersäure und

Verdampfen der überschüssigen Säure gewonnen und bildet eine braungelbe Lösung, aus der nur schwierig Krystalle zu erhalten sind. Die wässrige Lösung findet technische Anwendung, z. B. als Eisenbeize.

Ferriphosphat, $Fe(PO_4)$, Phosphorsaures Eisenoxyd, *Ferrum phosphoricum oxydatum*, wird durch Fällen einer Ferrisalzlösung, z. B. Ferrichlorid mit Natriumphosphat (Na_2HPO_4), als ein weisses Pulver erhalten, das in Wasser und Essigsäure unlöslich, dagegen in anderen Säuren löslich ist. Als milde wirkendes Eisenpräparat, namentlich bei Rhachitis.

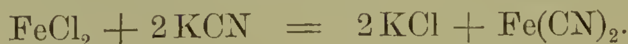
Ferripyrophosphat, $Fe_4(P_2O_7)_3$, pyrophosphorsaures Eisenoxyd, *Ferrum pyrophosphoricum*, entsteht durch Fällen einer Ferrisalzlösung mit Natriumpyrophosphat und bildet ein in Wasser und Essigsäure unlösliches weisses Pulver, das in anderen Säuren löslich ist. Wichtig ist, dass dieses Salz sich in einem Ueberschuss von Natriumpyrophosphat unter Bildung des Doppelsalzes $Fe_4(P_2O_7)_3 \cdot 2\,P_2O_7Na_4$ löst. Eine Lösung dieser Verbindung in Wasser, mit Kohlensäure imprägnirt, kommt im Handel als pyrophosphorsaures Eisenwasser vor.

Ferrisulfid, FeS_2, Zweifach-Schwefeleisen kommt in der Natur als Schwefelkies, Eisenkies, Pyrit vor und dient namentlich zur Gewinnung von Schwefelsäure.

Cyanverbindungen des Eisens [1].

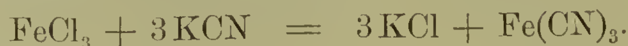
Wie mit den Halogenen, so vereinigt sich das Eisen auch mit der Cyangruppe, dem einwerthigen Rest $-C{\equiv}N$, welchen man auch durch das Symbol $-Cy$ auszudrücken pflegt.

Ferrocyanid, $Fe(CN)_2$, wird durch Fällen einer Ferrosalzlösung mit Kaliumcyanid als brauner Niederschlag erhalten.



$$FeCl_2 + 2\,KCN = 2\,KCl + Fe(CN)_2.$$

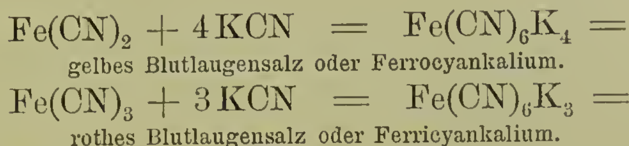
Ferricyanid, $Fe(CN)_3$, entsteht in gleicher Weise durch Fällen einer Ferrisalzlösung mit Cyankalium.



$$FeCl_3 + 3\,KCN = 3\,KCl + Fe(CN)_3.$$

[1]) Der Uebersichtlichkeit wegen, und weil die meisten Lehrbücher diesem Usus folgen, sind auch hier die halbirten Formeln gewählt; man bleibe sich aber bewusst, dass alle Formeln eigentlich verdoppelt werden müssten.

Beide Niederschläge lösen sich in einem Ueberschuss von Cyankalium auf, aus den resultirenden Lösungen krystallisiren die sogenannten Blutlaugensalze.



$$Fe(CN)_2 + 4\,KCN = Fe(CN)_6K_4 =$$

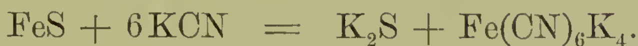
gelbes Blutlaugensalz oder Ferrocyankalium.

$$Fe(CN)_3 + 3\,KCN = Fe(CN)_6K_3 =$$

rothes Blutlaugensalz oder Ferricyankalium.

Die Blutlaugensalze können nicht als einfache Doppelsalze des Ferrocyanides bezw. des Ferricyanides mit Cyankalium angesehen werden, denn es ist in ihnen ohne Zerstörung des Moleküles — etwa durch Schmelzen mit Soda und Salpeter — weder das Eisen noch die Cyanwasserstoffsäure nachzuweisen, sie müssen vielmehr als Salze eigenthümlich constituirter Säuren, die vorstehend angeführten als die Kaliumsalze der Ferrocyanwasserstoffsäure $Fe(CN)_6H_4$ bezw. der Ferricyanwasserstoffsäure $Fe(CN)_6H_3$ aufgefasst werden.

Ferrocyankalium, $Fe(CN)_6K_4$, Kaliumferrocyanid, gelbes Blutlaugensalz, *Kalium ferrocyanatum*, wird fabrikmässig durch Glühen verkohlter, stickstoffhaltiger, thierischer Substanzen (Blut, Hörner, Hufe, Lederabfälle) mit Potasche und Eisen gewonnen[1]). Hierbei verbinden sich zunächst der Kohlenstoff und Stickstoff der organischen Substanzen mit dem Kalium der Potasche zu Cyankalium, der Schwefel der organischen Substanzen giebt mit dem Eisen Schwefeleisen. Wird nun die Masse mit Wasser ausgelaugt, so setzen sich Cyankalium und Schwefeleisen zu Ferrocyankalium und Schwefelkalium um:



$$FeS + 6\,KCN = K_2S + Fe(CN)_6K_4.$$

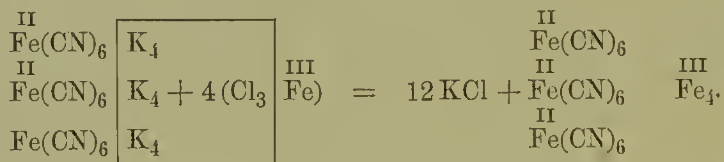
Das gelbe Blutlaugensalz krystallisirt aus seiner wässrigen Lösung mit 3 Mol. H_2O in Form grosser gelber, quadratischer Prismen, welche in 3—4 Th. Wasser löslich sind. Bei 100° C. verlieren die Krystalle alles Wasser und zerfallen in ein weisses Pulver. Wird das Salz mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, so entweicht die Hälfte des Cyans als Cyanwasserstoff oder Blausäure (Darstellungsmethode der Blausäure). — Versetzt man eine conc. wässrige Lösung mit starker Salzsäure oder conc. Schwefel-

[1]) Neuerdings wird es aus den Reinigungswässern der Gasfabriken gewonnen.

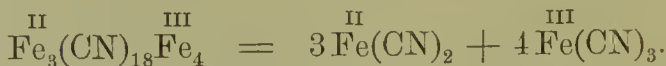
säure, so scheidet sich die freie Ferrocyanwasserstoffsäure als weisses, an der Luft bald blau werdendes Pulver aus.

Ebenso wie durch Kalium können die H-Atome der Ferrocyanwasserstoffsäure auch durch andere Metalle vertreten werden. Es entstehen dann die bezüglichen Salze dieser Säure. Man erhält dieselben durch Umsetzung des Ferrocyankaliums mit den betreffenden Metallsalzen; beispielsweise das Ferroeyansilber $Fe(CN)_6Ag_4$ aus Ferrocyankalium und Silbernitrat als weissen Niederschlag, das Ferrocyankupfer $Fe(CN)_6Cu_2$ aus Ferrocyankalium und Cuprisulfat als rothbraunen Niederschlag (wichtige Kupferreaction!), das Ferroeyanzink $Fe(CN)_6Zn_2$ aus Ferrocyankalium und Zinksulfat als weissen Niederschlag, der früher als Zincum ferrocyanatum offieinell war.

Aber auch dureh Eisenatome, z. B. dureh die dreiwerthigen Atome des Eisenoxydes kann der Wasserstoff dieser Säure vertreten werden, indem man Ferrisalzlösungen mit Ferrocyankalium umsetzt. Das dabei entstehende ferrocyanwasserstoffsaure Eisenoxyd ist ein tiefblauer, unter dem Namen Berliner Blau bekannter Niederschlag von der Formel $\overset{II}{Fe_3}(CN)_{18}\overset{III}{Fe_4}$.



Die Bildung des Berliner Blaues ist als characteristische Reaction auf Ferriverbindungen von der allergrössten Wichtigkeit. Das Berliner Blau ist unlöslich in Säuren, wird aber leicht von ätzenden Alkalien, z. B. Natronhydrat, Kalihydrat, Kalkhydrat, zerlegt unter Abscheidung von unlöslichem Ferrihydroxyd und Bildung von löslichen Salzen der Ferrocyanwasserstoffsäure. Dem Gedächtnisse prägt sich die Zusammensetzung am besten ein, wenn man es sich als eine Verbindung von 3 Mol. Ferrocyanid mit 4 Mol. Ferricyanid merkt, denn:

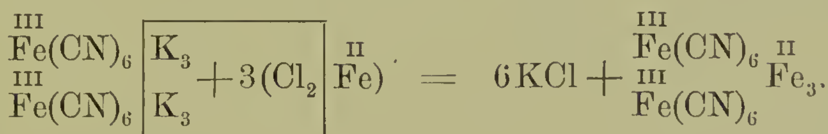


$$\overset{II}{Fe_3}(CN)_{18}\overset{III}{Fe_4} = 3\overset{II}{Fe}(CN)_2 + 4\overset{III}{Fe}(CN)_3.$$

Ferricyankalium, $Fe(CN)_6K_3$, Kaliumferrieyanid, *Kalium ferricyanatum,* rothes Blutlaugensalz, entsteht durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von Ferrocyankalium, bis ein Tropfen derselben mit einem Ferrisalze keine blaue Färbung mehr giebt. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt das rothe Blut-

laugensalz $Fe(CN)_6K_3$ in Form rother Prismen. Aus einer conc. wässrigen Lösung desselben wird durch Salzsäure die sehr leicht zersetzliche Ferricyanwasserstoffsäure $Fe(CN)_6H_3$ abgeschieden.

Auch diese Säure liefert durch Ersetzung der Wasserstoffatome mit Metallen wohlcharacterisirte Salze. Das wichtigste ist dasjenige, welches durch Ersetzung der H-Atome mit zweiwerthigen Eisenatomen der Oxydulreihe, also durch Umsetzung des Ferricyankaliums mit Ferrosalzen entsteht, das Turnbull's Blau $\overset{III}{Fe_2}(CN)_{12}\overset{II}{Fe_3}$, ferricyanwasserstoffsaures Eisenoxydul, welches in allen seinen Eigenschaften dem Berliner Blau ganz ähnlich sich verhält.



$$\begin{matrix}\overset{III}{Fe}(CN)_6 \\ \overset{III}{Fe}(CN)_6\end{matrix}\boxed{\begin{matrix}K_3 \\ K_3\end{matrix} + 3(Cl_2}\,\overset{II}{Fe}) = 6KCl + \begin{matrix}\overset{III}{Fe}(CN)_6 \\ \overset{III}{Fe}(CN)_6\end{matrix}\overset{II}{Fe_3}.$$

Das Turnbull's Blau ist in Säuren unlöslich, von ätzenden Alkalien wird es zersetzt unter Abscheidung von unlöslichem Ferrohydroxyd und löslichen Alkalisalzen der Ferricyanwasserstoffsäure. Es kann betrachtet werden als eine Verbindung von Ferrocyanid mit Ferricyanid in nachstehenden Verhältnissen:



$$3\,Fe(CN)_2 + 2\,Fe(CN)_3.$$

Das rothe Blutlaugensalz ist das wichtigste Reagens auf Ferroverbindungen. Nur mit diesen erzeugt es das Turnbull's Blau; mit Ferriverbindungen giebt es nur eine bräunliche Färbung.

Reactionen,

durch welche sich Ferro- und Ferriverbindungen unterscheiden.

Verhalten der möglichst neutralen Lösungen von:

gegen	Ferro(Oxydul)salzen	Ferri(Oxyd)salzen
Ammoniak bei Gegenwart von Salmiak.	Keine Fällung; durch Oxydation an der Luft aber entsteht braunes Ferrihydroxyd.	Braunrother Niederschlag von Ferrihydroxyd.
Rhodankalium.	Keine Färbung.	Blutrothe Färbung, die durch Zusatz von Mercurichlorid $HgCl_2$ verschwindet.

	Verhalten der möglichst neutralen Lösungen von:	
gegen	Ferro(Oxydul)salzen	Ferri(Oxyd)salzen
Ferrocyankalium (gelbes Blutlaugensalz).	Weisser, sich schnell bläuender Niederschlag.	Sofort tiefblauer Niederschlag von Berliner Blau, unlöslich in Säuren, zersetzbar durch ätzende Alkalien.
Ferricyankalium (rothes Blutlaugensalz).	Sofort tiefblauer Niederschlag von Turnbull's Blau, zersetzlich durch ätzende Alkalien, unlöslich in Säuren.	Braune Färbung, aber kein Niederschlag.
Gerbsäure.	Keine Färbung.	Blauschwarzer Niederschlag von gerbsaurem Eisenoxyd.

Mangan.

Mn = 54,8.

Das Mangan ist ein sehr verbreitetes Element. In gediegenem Zustande ist es in den meisten Meteorsteinen gefunden worden. — Auf unserem Planeten kommt es hauptsächlich als Pyrolusit oder Braunstein (MnO_2) vor; ausserdem findet es sich als Hausmannit (Mn_3O_4), als Braunit Mn_2O_3, als Manganit ($Mn_2O_3 . H_2O$) und als Manganspath $MnCO_3$. Die wichtigsten Fundstätten von Manganerzen in Deutschland sind: Thüringen, Nassau, Siegerland in Westphalen, Harz und sächsisches Erzgebirge. Kleine Mengen von Mangan kommen im Blute vor.

Das metallische Mangan wird durch Reduction der Oxyde mit Kohlenstoff (Kienruss) unter Zusatz von Flussmitteln in Graphittiegeln bei Weissgluth erhalten. Es ist ein sehr hartes, grauweisses Metall mit röthlichem Schimmer, welches nur in sehr hoher Hitze schmilzt. Gegenwärtig wird dasselbe in Verbindung mit anderen Metallen zu werthvollen Legirungen benutzt. So ist beispielsweise die aus 90 Th. Kupfer und 10 Th. Mangan bestehende Manganbronze durch besondere Festigkeit, Härte und Flüssigkeit des Gusses ausgezeichnet.

Vom Mangan leiten sich eine Reihe von Sauerstoffverbindungen, ausserdem zwei Säuren ab.

MnO	Mn_2O_3	Mn_3O_4	MnO_2
Manganoxydul.	Manganoxyd.	Manganoxydoxydul.	Mangansuperoxyd.

Beständige Salze giebt indessen nur das Manganoxydul MnO; alle übrigen Oxyde haben bei der Salzbildung die Neigung, in diese Oxydationsstufe zurückzugehen. Auf dieses eigenthümliche Verhalten sind die oxydirenden Eigenschaften der höheren Oxyde des Mangans zurückzuführen.

Die Säuren des Mangans

MnO_4H_2	MnO_4H
Mangansäure.	Uebermangansäure.

sind zwar in freiem Zustande nicht bekannt, indessen kennen wir eine Anzahl sich von ihnen ableitender, wohlcharacterisirter Salze.

Manganooxyd, MnO, Manganoxydul, entsteht durch Glühen von Mangancarbonat bei Luftabschluss, ferner durch Glühen aller Manganoxyde im Wasserstoffstrom. Es unterscheiden sich hierdurch die Manganoxyde characteristisch von den Oxyden des Eisens. Während die letzteren durch Glühen im Wasserstoffstrom in metallisches Eisen verwandelt werden, geht die Reduction der bezüglichen Manganverbindungen nur bis zum Manganoxydul. Letzteres ist ein graugrünes Pulver, welches sich in Säuren unter Bildung der betreffenden Manganosalze löst.

Manganohydroxyd, $Mn(OH)_2$, Manganoxydulhydrat, wird durch Fällen von Manganosalzen mit ätzenden Alkalien als weisslicher Niederschlag erhalten, der sich an der Luft unter Bildung von Manganihydroxyd ($Mn[OH]_3$) bald bräunt.

Manganochlorid, $MnCl_2$, Manganchlorür, *Manganum chloratum,* bildet sich durch Auflösen von Manganocarbonat in verdünnter Salzsäure. Es wird in grossen Quantitäten als Nebenproduct bei der Chlorbereitung aus Mangansuperoxyd und Salzsäure erhalten. Aus wässriger Lösung krystallisirt das Salz in grossen, rosarothen Tafeln mit 4 Mol. H_2O. Beim Erhitzen wird das Wasser abgegeben, zugleich aber entweicht etwas Salzsäure und es bleibt ein basisches Manganochlorid zurück. Um das wasserfreie neutrale Salz darzustellen, erhitzt man das Doppelsalz



$$MnCl_2 + 2\,NH_4Cl + H_2O.$$

Manganosulfat, $MnSO_4$, schwefelsaures Manganoxydul, *Manganum sulfuricum*, wird durch Auflösen von Manganocarbonat in verdünnter Schwefelsäure oder durch Erhitzen von Mangansuperoxyd mit conc. Schwefelsäure erhalten



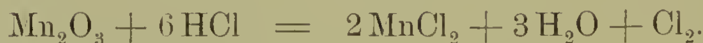
$$MnO_2 + H_2SO_4 = H_2O + MnSO_4 + O.$$

Aus wässriger Lösung krystallisirt das Salz in rhombischen rosenrothen Krystallen und zwar bei gewöhnlicher Temperatur mit 5 Mol. H_2O, bei $+ 6^0$ C. aber mit 7 Mol. H_2O, bei etwa 35^0 C. mit 4 Mol. H_2O. Die wässrige Lösung reagirt neutral.

Manganocarbonat, $MnCO_3$, *Manganum carbonicum*, kohlensaures Manganoxydul, kommt natürlich als Manganspath vor und kann durch Fällen aller Mangansalzlösungen mit Natriumcarbonat oder Natriumbicarbonat als ein weisses Pulver erhalten werden, das an der Luft einen röthlichen Ton annimmt. Es ist in verdünnten Säuren unter Bildung der betreffenden Manganosalze löslich.

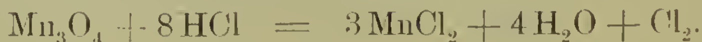
Manganosulfid, MnS, Schwefelmangan, kommt in der Natur als Manganblende vor. Künstlich wird es durch Fällen von Mangansalzlösungen mit Schwefelalkalien als fleischfarbener Niederschlag erhalten, der in allen verdünnten Säuren löslich ist.

Manganioxyd, Mn_2O_3, kommt natürlich als Braunit vor und kann durch Glühen aller Manganoxyde im Sauerstoffstrom erhalten werden. Es bildet ein schwarzes Pulver. Beim Erhitzen desselben mit Salzsäure wird Chlor frei.



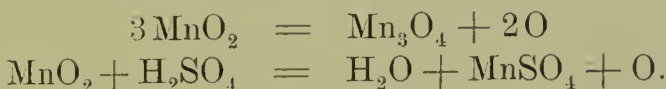
$$Mn_2O_3 + 6\,HCl = 2\,MnCl_2 + 3\,H_2O + Cl_2.$$

Manganoxydoxydul, $Mn_3O_4 = Mn_2O_3 . MnO$, findet sich als Hausmannit und entsteht durch anhaltendes Glühen aller Manganoxyde an der Luft. Es unterscheidet sich hierdurch das Mangan vom Eisen, dessen Verbindungen beim Glühen an der Luft in Eisenoxyd Fe_2O_3 übergehen. Das Manganoxydoxydul ist ein dunkelbraunes Pulver, welches mit Salzsäure erhitzt, wegen seines Gehaltes an Manganioxyd gleichfalls Chlor bildet.



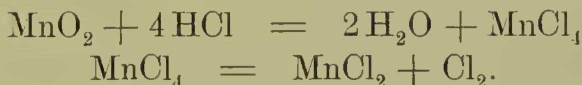
$$Mn_3O_4 + 8\,HCl = 3\,MnCl_2 + 4\,H_2O + Cl_2.$$

Mangandioxyd, MnO_2, Mangansuperoxyd, Manganhyperoxyd, *Manganum hyperoxydatum,* kommt als Pyrolusit oder Braunstein in schwarzgrauen strahligen Massen natürlich vor. Es ist die wichtigste aller Manganverbindungen und das Ausgangsmaterial zur Darstellung aller Manganpräparate. Beim Glühen für sich allein, sowie beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure giebt das Mangansuperoxyd Sauerstoff ab und dient daher zur Bereitung desselben



$$3\,MnO_2 = Mn_3O_4 + 2\,O$$
$$MnO_2 + H_2SO_4 = H_2O + MnSO_4 + O.$$

Beim Erwärmen mit Salzsäure wird Chlor frei; es dient daher das Mangansuperoxyd sowohl in der Laboratoriumspraxis als auch in der Grosstechnik zur Gewinnung von Chlor. In kalter Salzsäure löst sich das Mangansuperoxyd ohne Entwickelung von Chlor zu einer braunen Flüssigkeit auf; dieselbe enthält wahrscheinlich das Mangantetrachlorid $MnCl_4$, welches beim Erwärmen in Mangandichlorid und Chlor zerfällt (s. S. 42).



$$MnO_2 + 4\,HCl = 2\,H_2O + MnCl_4$$
$$MnCl_4 = MnCl_2 + Cl_2.$$

Künstlich kann Mangansuperoxyd durch Erwärmen von Manganochlorid mit wässriger unterchloriger Säure erhalten werden



$$MnCl_2 + H_2O + HOCl = 3\,HCl + MnO_2.$$

Das unter den Namen Braunstein und Pyrolusit im Handel vorkommende Mineral ist niemals reines Mangansuperoxyd, dasselbe ist vielmehr stets mehr oder minder von Verunreinigungen (Gangart) begleitet, die namentlich aus Silicaten, Thonerde und Eisen bestehen. Der Mangansuperoxydgehalt der natürlichen Braunsteinsorten schwankt zwischen 30 und 90 %. Zur Verwendung im Laboratorium gelangt meist ein etwa 60procentiges Product.

Die Hauptanwendung findet der Braunstein, abgesehen von seiner Benutzung als Ausgangsmaterial für Manganverbindungen, zur Darstellung von Chlor und von Sauerstoff.

Zur Bereitung von Chlor ist derselbe stets in Form haselnussgrosser Stücke zu verwenden, da das Pulver mit Salzsäure eine stürmische, schwer zu regulirende Chlorentwickelung giebt.

Um Sauerstoff zu bereiten, erhitzt man gewöhnlich eine Mischung von Kaliumchlorat $KClO_3$ mit gepulvertem Braunstein. Ein solches Gemisch giebt eine sehr ruhige Sauerstoffentwickelung. Man hat sich aber vorher auf das Gewissenhafteste zu überzeugen, dass das vorliegende Präparat auch wirklich Braunstein ist und keine Schwefel-

verbindungen (Schwefelantimon) oder Kohle enthält. — Zu diesem Zwecke übergiesst man 2 g des Braunsteins und 5 g Oxalsäure mit einer Mischung von 5 ccm conc. Schwefelsäure und 20 ccm Wasser und digerirt die Mischung mehrere Stunden auf dem Wasserbade. Es darf kein schwarzer Rückstand hinterbleiben. — Nicht selten nämlich wird der Braunstein mit Schwefelantimon (Stibium sulfuratum nigrum) verwechselt, wodurch sich schon die traurigsten Unglücksfälle ereigneten, die sich leider immer wiederholen. Aeusserlich kann man eine grobe Verwechselung beider Präparate schon dadurch erkennen, dass der gepulverte Braunstein ein mattes grauschwarzes Pulver darstellt, während das gepulverte Schwefelantimon ein bläulich schwarzes, krystallinisch glänzendes Pulver bildet. Ersterer giebt einen grauschwarzen, letzteres einen blaugrauen Strich.

Von den bisher behandelten Salzen der Oxyde des Mangans findet bisweilen, aber selten, das *Manganum carbonicum* und das *Manganum sulfuricum* arzneiliche Anwendung zur Unterstützung der Eisenwirkung bei Chlorose.

Mangansäure und Uebermangansäure.

Die Säuren des Mangans sind in freiem Zustande nicht bekannt, wohl aber kennt man gut characterisirte Salze derselben, welche Manganate, bezw. Permanganate genannt werden. Man erhält dieselben durch Schmelzen von Mangansuperoxyd mit ätzenden Alkalien an der Luft, am besten unter Zusatz von Oxydationsmitteln wie Kaliumchlorat $KClO_3$ oder Kaliumnitrat KNO_3. Es bilden sich zunächst die durch ihre grüne Färbung ausgezeichneten Manganate, welche in wässriger Lösung schon durch Einwirkung des Sauerstoffes der Luft in Permanganate übergehen. Die wichtigsten Salze beider Säuren sind die Kaliumsalze.

Kaliummanganat, K_2MnO_4, mangansaures Kalium, bildet sich durch Zusammenschmelzen von Braunstein mit Aetzkali an der Luft, am besten unter Zusatz von Kaliumchlorat oder Salpeter. Die erhaltene graugrüne Schmelze löst sich in Wasser mit dunkelgrüner Farbe; aus der alkalischen wässrigen Lösung krystallisirt unter der Luftpumpe das Kaliummanganat in Form dunkelgrüner metallisch glänzender rhombischer Prismen heraus. In Wasser löst sich dasselbe bei Gegenwart von Aetzkali oder Aetznatron unverändert auf, durch reines Wasser aber wird es unter Abscheidung von braunem Mangansuperoxyd in Kaliumpermanganat übergeführt. Die Lösung nimmt dabei eine intensiv violette Färbung an. Dieser leichte Farbenwechsel hat dem Kaliummanganat den Namen des mineralischen Chamäleon eingetragen; indessen

versteht man gegenwärtig unter Chamäleon mehr das Kaliumpermanganat.

Kaliumpermanganat, $KMnO_4$, übermangansaures Kalium, *Kalium permanganicum*, mineralisches Chamäleon. 100 Th. trockenes Aetzkali, 80 Th. Braunstein und 70 Th. chlorsaures Kalium werden innig gemischt, mit 25 Th. Wasser angefeuchtet, eingetrocknet und unter bisweiligem Umrühren in einem hessischen Tiegel so lange schwach geglüht, bis eine gezogene Probe sich in wenig Wasser mit dunkelgrüner Farbe löst, d. h. bis die Bildung von Kaliummanganat vor sich gegangen ist. — Der glühende Brei wird auf eine Eisenplatte ausgegossen, noch warm gepulvert und mit der 15fachen Menge oder so viel kochendem destillirtem Wasser behandelt, dass die Farbe der Lösung in Violett übergeht. Man filtrirt nun durch Glaswolle, neutralisirt mit Salpetersäure und bringt die Lösung durch Abdampfen zur Krystallisation.

Die Umwandlung des Kaliummanganates in Kaliumpermanganat durch blosses Wasser geht nach folgender Gleichung vor sich:



$$3MnO_4K_2 + 2H_2O = 2MnO_4K + MnO_2 + 4KOH;$$

sie wird beschleunigt durch Neutralisation der Manganatlösung mittelst Salpetersäure und durch Einblasen eines Luft- oder Kohlensäurestromes in die Kaliummanganatlösung.

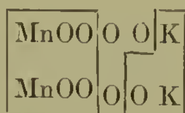
Frisch bereitet bildet das Kaliumpermanganat fast schwarze, rhombische Krystalle mit grünlichem Reflex. Nach längerer Aufbewahrung nehmen dieselben, ohne sich sonst zu ändern, eine mehr stahlblaue Farbe an. In 20,5 Th. Wasser löslich, giebt es eine blaurothe Flüssigkeit, welche durch Reductionsmittel bezw. leicht oxydirbare Körper, z. B. Ferrosalze, Schwefligsäure, Oxalsäure, Weingeist u. a. entfärbt wird.

Prüfung. 0,5 g des Salzes mit 2 ccm Weingeist und 25 ccm destillirtem Wasser gekocht, sollen ein farbloses Filtrat geben, welches durch Silbernitrat sowohl wie durch Baryumnitrat nur opalisirend getrübt werden darf (Chlor und Schwefelsäure). Wird einer Lösung von 0,5 g des Salzes in 5 ccm heissem Wasser allmählig Oxalsäure bis zur Entfärbung zugesetzt, so darf eine Mischung von 2 ccm des klaren Filtrates mit 2 ccm Schwefelsäure beim Ueberschichten mit 1 ccm Ferrosulfatlösung eine gefärbte Zone nicht zeigen. (Salpetersäure.) Dieselbe könnte vorhanden sein, wenn bei der Bereitung Salpeter oder Salpetersäure benutzt worden war.

Das Kaliumpermanganat verdankt seine Anwendung in der Medicin, Chemie und Technik dem Umstande, dass es an leicht

oxydirbare Körper Sauerstoff abgiebt, also oxydirend wirkt. Das Oxydationsvermögen ist verschieden stark, je nachdem eine saure oder alkalische Lösung zur Anwendung gelangt:

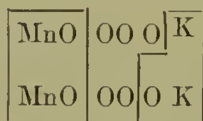
In neutraler oder alkalischer Lösung geben 2 Mol. Kaliumpermanganat 3 Atome Sauerstoff ab, zugleich findet Ausscheidung von Mangansuperoxyd statt.

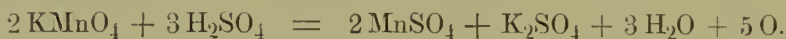




$$2\,MnO_4K = 2\,MnO_2 + K_2O + 3\,O.$$

In saurer Lösung (schwefelsaurer) dagegen geben 2 Mol. Kaliumpermanganat unter Bildung von Manganoxydul 5 Atome Sauerstoff ab.





$$2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 = 2\,MnSO_4 + K_2SO_4 + 3\,H_2O + 5\,O.$$

Diese Thatsachen hat man sich fest einzuprägen, um die Verwendung des Kaliumpermanganates zur volumetrischen Analyse verstehen zu können (s. Maassanalyse).

Wegen der leichten Abgabe von Sauerstoff gehört das Kaliumpermanganat zu denjenigen Präparaten, bei deren Gebrauch Vorsicht am Platze ist. Werden leicht oxydirbare organische Körper, z. B. Alkohol, Aldehyd, Glycerin u. a., mit demselben in Substanz zusammengebracht, so steigert sich die Reaction zuweilen bis zur Entzündung.

Ueberhaupt können durch Zusammenreiben von trockenem Kaliumpermanganat mit trockenen organischen Körpern oder Jod, Brom, Schwefel, Schwefelverbindungen leicht heftige Explosionen erfolgen (s. Kaliumchlorat). Die wässrige Lösung des Kaliumpermanganates zersetzt sich sehr leicht, namentlich durch Einfluss des Sonnenlichtes unter Abscheidung von Mangansuperoxyd.

In Substanz sowohl, wie in wässriger Lösung ist das Kaliumpermanganat stets vor dem Licht geschützt, in mit Glasstopfen versehenen Flaschen aufzubewahren.

Anwendung. Kaliumpermanganat hat die Neigung Sauerstoff abzugeben und zerstört daher Fäulnisserreger und Fäulnissproducte, wirkt also desodorirend und desinficirend. Auf der Haut und der Wäsche erzeugt es braune Flecken von Mangansuperoxydhydrat, welche durch schweflige Säure beseitigt werden können. In Substanz oder conc. Lösung wirkt es ätzend. In sehr starker Verdünnung (bis zur schwach weinrothen Färbung mit Wasser verdünnt) dient es als Mund- und Gurgelwasser, zu Ausspülungen von Körperhöhlen und zur Desodorirung von Wunden. Man wende nicht zu concentrirte Lösungen an!

Reactionen.

Alle Manganverbindungen geben mit Soda und Salpeter geschmolzen eine grüne, mangansaure Salze enthaltende Schmelze. — Durch Zusatz von Schwefelammonium zu den Mangansalzen entsteht ein fleischfarbener Niederschlag von Mangansulfid MnS, der in allen Säuren, auch in Essigsäure löslich ist.

Chrom.

Cr = 52,4.

Das Chrom kommt in der Natur namentlich als Chromeisenstein Cr_2O_4Fe, in geringeren Mengen als Rothbleierz CrO_4Pb vor. Der Chromeisenstein, welchen man als eine Verbindung von Chromoxyd mit Eisenoxydul $Cr_2O_3 . FeO$ betrachten kann, dient als Ausgangsmaterial zur Darstellung aller Chrompräparate. Zu diesem Zwecke wird er vorher durch Schmelzen mit Kaliumcarbonat und Salpeter in chromsaures Kalium übergeführt.

Das metallische Chrom kann durch sehr starkes Glühen von Chromoxyd mit Kohle erhalten werden. Es ist eine grauweisse, spröde, sehr schwer schmelzbare Masse von grosser Härte (ritzt Glas), löst sich in Salzsäure und Schwefelsäure, wird aber von Salpetersäure nicht angegriffen.

Das Chrom bildet drei Reihen von Verbindungen, die Chromo- oder Chromoxydulverbindungen, die Chromi- oder Chromoxydverbindungen und die Verbindungen der Chromsäure. Sie lassen sich sämmtlich von nachstehenden Sauerstoffverbindungen ableiten:

Cr_2O_2	Cr_2O_3	CrO_3
Chromooxyd oder Chromoxydul.	Chromioxyd oder Chromoxyd.	Chromtrioxyd oder Chromsäure-Anhydrid.

Der Einfachheit halber sollen auch hier, wo es angeht, die halbirten Formeln beibehalten werden.

Die Chromoverbindungen sind sämmtlich unbeständige Körper, welche leicht in die entsprechenden Chromiverbindungen übergehen. Da sie ausserdem bisher practische Wichtigkeit noch nicht erlangt haben, so sollen sie hier unberücksichtigt bleiben. Wichtiger sind die

Chromi- oder Chromoxydverbindungen.

Dieselben können sämmtlich aus den Chromsäureverbindungen durch reducirende Agentien, z. B. Alkohol, Schwefligsäure, Schwefelwasserstoff u. s. w. erhalten werden.

Chromichlorid, $CrCl_3$, wird durch Glühen eines Gemenges von Chromioxyd und Kohle im Chlorstrom erhalten. Es sublimirt so dargestellt in glänzenden, violetten, wasserfreien Blättchen. — Löst man dagegen Chromhydroxyd $Cr(OH)_3$ in starker Salzsäure auf, so scheiden sich beim Verdunsten der Lösung grüne Krystalle der Zusammensetzung $CrCl_3 + 6\,H_2O$ aus. Es existirt daher das Chromichlorid in zwei Modificationen, der violetten und der grünen.

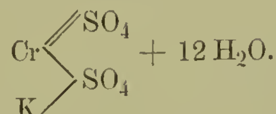
Chromihydroxyd, $Cr(OH)_3$, Chromoxydhydrat, wird aus Lösungen von Chromoxydsalzen durch Alkalien als graublauer Niederschlag gefällt. Derselbe löst sich leicht in starken Säuren unter Bildung der bezüglichen Chromisalze. In kalter Kali- oder Natronlauge löst es sich mit dunkelgrüner Farbe; beim Erhitzen der Lösung scheidet sich jedoch wieder Chromihydroxyd aus. Beim Glühen geht es in Chromioxyd über.

Chromioxyd, Cr_2O_3, Chromoxyd, *Chromum oxydatum*, wird durch Erhitzen von Chromihydroxyd als amorphes grünes Pulver erhalten. Wenn es stark geglüht wurde, so ist es in Säuren nahezu unlöslich. — Mit Silicaten oder Boraten zusammengeschmolzen, bildet es grüne Glasflüsse; aus diesem Grunde dient es zur Fabrikation grünen Glases und findet es Verwendung in der Glas- und Porzellanmalerei. In neuerer Zeit wird ein besonders schönes grünes Chromoxyd unter dem Namen *Guignet*'s Grün als Ersatz des gesetzlich verbotenen Schweinfurter Grüns als Malerfarbe und namentlich zum Zeug- und Tapetendruck benutzt.

Chromisulfat, $Cr_2(SO_4)_3$, schwefelsaures Chromoxyd, wird durch Auflösen von Chromihydroxyd in Schwefelsäure erhalten. Es krystallisirt beim Verdunsten der wässrigen Lösung in violettblauen Octaëdern mit $12\,H_2O$, die sich in Wasser mit violetter Farbe lösen. Erwärmt man die wässrige Lösung, so geht ihre violette Farbe in Grün über, und beim Verdunsten erhält man eine amorphe grüne Masse. Nach längerem Stehen geht jedoch

die Farbe der grünen wässrigen Lösung wieder in Violett über. Es existirt daher auch das Chromisulfat in zwei verschiedenen Modificationen.

Löst man berechnete Mengen Chromisulfat und Kaliumsulfat in Wasser und lässt krystallisiren, so erhält man tief dunkelviolette Krystalle von *Chromalaun* $CrK(SO_4)_2 + 12H_2O$. Die Constitution dieser Verbindung lässt sich durch nachstehende Formel ausdrücken (s. Alaun):



Der Chromalaun löst sich bei 15 ⁰ C. in 7 Th. Wasser auf. Bei 75 ⁰ C. wird die Lösung grün, nimmt aber beim Erkalten allmählig wieder violette Färbung an. Er dient als Mordant (Beize) in der Färberei, ferner zum Unlöslichmachen von Leim und Gummi und wird endlich in grossem Maassstabe in Verbindung mit Blauholzabkochungen zur Bereitung der billigen blauvioletten Schreibtinten verwendet.

Alle Chromoxydverbindungen können durch Oxydationsmittel, z. B. durch Schmelzen mit Soda und Salpeter, in Chromsäureverbindungen übergeführt werden.

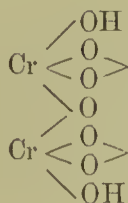
Säuren des Chroms.

Die dem Chromsäureanhydrid oder Chromtrioxyd CrO_3 entsprechende Säure CrO_4H_2 ist in freiem Zustande nicht bekannt, wohl aber kennen wir gut characterisirte Salze, welche sich von ihr ableiten. Ausserdem giebt es noch eine Dichromsäure oder Pyrochromsäure $Cr_2O_7H_2$, welche man sich theoretisch durch Zusammentreten von 2 Mol. Chromsäure unter Abspaltung von 1 Mol. H_2O entstanden denken kann.



$$2CrO_4H_2 = H_2O + Cr_2O_7H_2.$$

Ihre Constitution lässt sich durch nachstehende Formel ausdrücken:



Chromtrioxyd, CrO_3, Chromsäureanhydrid, *Acidum chromicum*, Chromsäure, wird durch Versetzen einer gesättigten Kaliumdichromatlösung mit dem anderthalbfachen Volumen conc. Schwefelsäure erhalten. Nach dem Erkalten der Mischung krystallisirt das Chromtrioxyd in Form dunkelbraunrother Nadeln aus, welche mit conc. Salpetersäure gewaschen und durch Absaugen auf porösen Thonplatten möglichst schnell getrocknet werden. Sie sind in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, die Lösungen reagiren stark sauer. Beim Erhitzen zerfällt das Chromtrioxyd in Sauerstoff und Chromioxyd



$$2\,CrO_3 \;=\; Cr_2O_3 + 3\,O.$$

Reines Chromsäure-Anhydrid ist nicht hygroscopisch, wenn es dagegen Schwefelsäure enthält, ist es an der Luft sehr leicht zerfliesslich.

Anwendung. Chromsäure in Substanz oder conc. Lösung wirkt stark ätzend, in verdünnter Lösung adstringirend und verhärtend. Die 5proc. Lösung hat sich als Fussschweissmittel bewährt.

Kaliumchromat, CrO_4K_2, *Kalium chromicum neutrale* oder *flavum*. Zur Darstellung wird eine Kaliumdichromatlösung mit so viel Kaliumcarbonat oder Aetzkali versetzt, dass die Lösung eine citronengelbe Farbe annimmt. Beim Verdunsten hinterbleiben undurchsichtige gelbe rhombische Krystalle der Zusammensetzung K_2CrO_4. Dieselben sind in Wasser leicht, in Alkohol aber nicht löslich. Die wässrige Lösung reagirt schwach alkalisch; durch Zusatz von Säuren nimmt sie rothe Färbung an in Folge von Bildung des dichromsauren Salzes. — In der Analyse dient das neutrale Kaliumchromat als Indicator bei der Silbertitrirung; in der Technik ist es durch das an Chromsäure reichere und besser krystallisirende Kaliumdichromat $Cr_2O_7K_2$ fast vollständig verdrängt.

Natriumchromat, CrO_4Na_2, chromsaures Natrium, wird dem Kaliumchromat analog dargestellt. Es krystallisirt mit $10\,H_2O$, ist sehr zerfliesslich und leicht löslich; da es aus diesem Grunde nur schwer rein zu gewinnen ist, findet es nur ausnahmsweise Verwendung.

Silberchromat, CrO_4Ag_2, entsteht durch Umsetzen von Silbernitrat mit neutralem Kaliumchromat als rother Niederschlag, der in Salpetersäure und auch in Ammoniak leicht löslich ist. Auf der Erzeugung dieser rothen Verbindung beruht die Anwendung des

Kaliumchromates als Indicator in der Silbertitrirung (siehe Maassanalyse).

Bleichromat, CrO_4Pb, chromsaures Blei, *Plumbum chromicum*, entsteht durch Umsetzung löslicher Bleisalze mit chromsauren Salzen als schön gelber Niederschlag.



$$Pb(NO_3)_2 + K_2CrO_4 = 2KNO_3 + PbCrO_4.$$

In Säuren, auch Salpetersäure, ist es unlöslich; leicht löslich dagegen in Natron- oder Kalilauge. Unter dem Namen „Chromgelb" findet es als Malerfarbe und in der Zündholzindustrie ausgedehnte Verwendung. Bleichromat gehört zu den nur unter besonderen Voraussetzungen zu verwendenden giftigen Farben.

Baryumchromat, CrO_4Ba, chromsaures Baryum, wird durch Fällen von löslichen Barytsalzen mit chromsauren Salzen erhalten. Es ist ein hellgelber, in stark verdünnten Säuren und in Alkalien unlöslicher Niederschlag. Wird durch Schwefelsäure, Salzsäure oder Salpetersäure zersetzt in Baryumsulfat, bezw. Baryumchlorid oder Baryumnitrat. Technische Verwendung findet das Baryumchromat namentlich in der Zündholzindustrie.

Kaliumdichromat, $Cr_2O_7K_2$, Kaliumdichromat, pyrochromsaures Kalium, *Kalium dichromicum*, saures (rothes) chromsaures Kalium. Zur Darstellung wird eine Mischung von feingepulvertem Chromeisenstein mit Salpeter und Potasche längere Zeit bis zum Schmelzen erhitzt. Die Schmelze, welche unlösliches Eisenoxyd und leicht lösliches Kaliumchromat enthält, wird ausgelaugt und die gelbe Lösung mit der nöthigen Menge Schwefelsäure versetzt.



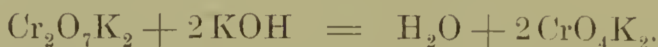
$$2CrO_4K_2 + H_2SO_4 = H_2O + K_2SO_4 + Cr_2O_7K_2.$$

Durch den Säurezusatz geht die Farbe der gelben Lösung in Roth über, und beim Eindampfen werden rothe Krystalle der Zusammensetzung $K_2Cr_2O_7$ erhalten. Das Kaliumdichromat bildet tief gelbrothe Krystalle, die beim Erhitzen, ohne sich zu zersetzen, zu einer gelben Masse zusammenschmelzen. Es ist in 10 Th. Wasser gewöhnlicher Temperatur löslich. Die wässrige Lösung reagirt sauer und nimmt, wenn sie mit Salzsäure angesäuert wurde, beim Erwärmen mit einem gleichen Volumen Alkohol eine dunkel-

grüne Farbe an (Reduction zu Chromchlorid). Leitet man in die wässrige Lösung des Salzes Schwefelwasserstoff, so wird dieses zu Schwefelsäure oxydirt, die Chromsäure aber zu Chromoxyd reducirt und man erhält Chromalaun.

Das Kaliumdichromat wurde früher als das saure Salz der Chromsäure angesehen und daher saures chromsaures Kalium genannt. Gegenwärtig aber wird es, trotz seiner sauren Reaction, als das neutrale Salz der Dichromsäure $Cr_2O_7H_2$ betrachtet, da es keinen durch Metall vertretbaren Wasserstoff mehr besitzt.

Durch Einwirkung von Alkalien wird es wieder in neutrales Chromat übergeführt.



$$Cr_2O_7K_2 + 2\,KOH = H_2O + 2\,CrO_4K_2.$$

Die Reactionen dieses Salzes sind im Allgemeinen dieselben wie die des neutralen Kaliumchromates.

Technisch wird das Kaliumdichromat verwendet zur Füllung von sog. gesundheitsunschädlichen galvanischen Elementen, ferner wird es in ausgedehntem Massstabe benutzt bei der Zeugdruckerei und Färberei, bei der Theerfarbenfabrikation und bei der Darstellung von vielen chemischen Producten. In allen Fällen wird es in Anwendung gezogen wegen seiner Eigenschaft, in saurer Lösung oxydirend zu wirken.

Wirkt in conc. Lösung ätzend, in verdünnter Lösung erhärtend auf die Gewebe. Innerlich in grösseren Gaben giftig. In kleinen Gaben bei secundärer Syphilis empfohlen. Günz'sches Chromwasser.

Prüfung. Die mit Salpetersäure stark angesäuerte wässrige Lösung (1 : 20) darf weder durch Baryumnitrat (Schwefelsäure) noch durch Silbernitrat (Chlor) verändert, noch darf die mit Ammoniak versetzte wässrige Lösung durch Ammoniumoxalat getrübt werden (Calciumsalze).

Alle Chromsäureverbindungen können in saurer Lösung durch Reductionsmittel (z. B. Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, Zinnchlorür, Alkohol) in die entsprechenden Chromoxydverbindungen übergeführt werden.

Reactionen auf Chromoxydverbindungen.

Durch Ammoniak wird ein graugrüner Niederschlag von Chromihydroxyd erzeugt. — Beim Schmelzen mit Soda und

Salpeter werden sie in chromsaure Salze übergeführt; die Schmelze ist gelb gefärbt. Nach dem Ansäuern der letzteren mit Essigsäure bringt Bleiacetat einen gelben Niederschlag hervor.

Reactionen auf Chromsäureverbindungen.

Silbernitrat erzeugt in neutralen Lösungen rothes Silberchromat CrO_4Ag_2, das in conc. Salpetersäure und auch in Ammoniak löslich ist.

Bleinitrat giebt gelben Niederschlag von Bleichromat CrO_4Pb, der in ätzenden Alkalien löslich ist.

Baryumchlorid bewirkt Bildung von gelbem unlöslichem Baryumchromat CrO_4Ba.

Durch Reductionsmittel werden alle Verbindungen der Chromsäure in sauren Lösungen in die entsprechenden Chromoxydverbindungen übergeführt und geben dann auch deren Reactionen.

Kobalt.

Co = 58,6.

Das Kobalt findet sich in der Natur hauptsächlich als Speiskobalt $CoAs_2$ und als Kobaltglanz $CoS_2 . CoAs_2$ meist von Nickel begleitet.

Das metallische Kobalt, *Cobaltum*, wird durch Reduction des Kobaltoxydules mit Kohle oder im Wasserstoffstrome erhalten. Es ist fast silberweiss, mit einem Stich ins Röthliche, und besitzt grossen Glanz und ausserordentliche Härte. Sein spec. Gewicht ist etwa 8,5. Es wird vom Magneten angezogen, aber schwächer als Eisen. Gegen Luft, Wasser und verdünnte Säuren ist es ziemlich beständig, nur von Salpetersäure wird es leicht zu salpetersaurem Kobaltoxydul gelöst.

Die beständigen und wichtigsten Salze des Kobalts leiten sich von dem Kobaltooxyd oder Kobaltoxydul CoO her; sie werden Kobalto- oder Kobaltoxydulsalze genannt und sind in wasserhaltigem Zustande durchweg pfirsichroth, in wasserfreiem Zustande blau gefärbt.

Kobaltochlorid, $CoCl_2$, Kobaltchlorür, *Cobaltum chloratum*, wird durch Auflösen von Kobaltoxydul in Salzsäure erhalten und

krystallisirt mit $6 H_2O$ in pfirsichrothen Prismen. In wasserfreiem Zustande ist es blau. Lösungen dieses Salzes finden gelegentlich wohl als sympathetische Tinten Verwendung. Schreibt man nämlich mit einer dünnen Auflösung des Kobaltochlorides auf Papier, so sind die Schriftzüge fast unsichtbar, durch blosses Erwärmen aber treten sie in blauer Farbe hervor, und verschwinden allmählig wieder unter dem Einfluss der Luftfeuchtigkeit. — Die sog. Barometerblumen bezw. Wetterbilder sind gleichfalls mit diesem Salze imprägnirt. In trockner Luft nehmen sie blaue Färbung an, die bei zunehmender Feuchtigkeit wieder in Blassrosa übergeht.

Kobaltohydroxyd, $Co(OH)_2$, Kobaltoxydulhydrat, wird aus Kobaltosalzlösungen durch ätzende Alkalien als rother, an der Luft sich bald bräunender Niederschlag erhalten. In Säuren ist es leicht löslich.

Kobaltooxyd, CoO, Kobaltoxydul, wird durch Glühen von Kobaltohydroxyd bei Luftabschluss als ein grünliches Pulver erhalten. Es hat die werthvolle Eigenschaft, Glasflüsse schön blau zu färben und findet aus diesem Grunde ausgedehnte Verwendung als blaue Schmelzfarbe für Glas und Porzellan. Die in der Analyse viel gebrauchten Kobaltgläser verdanken ihre blaue Färbung gleichfalls dem Kobaltoxydul.

Kobaltnitrat, $Co(NO_3)_2$, salpetersaures Kobaltoxydul. *Cobaltum nitricum oxydulatum*, ist das am meisten gebrauchte Kobaltsalz. Es wird durch Auflösen von Kobaltoxydul in verdünnter Salpetersäure erhalten und krystallisirt aus Wasser mit $6 H_2O$ in pfirsichrothen Prismen. Es wird gleichfalls zu sympathetischen Tinten und namentlich in der Löthrohranalyse benutzt (s. diese).

Kobaltsulfid, CoS, fällt als schwarzes Pulver durch Versetzen von Kobaltsalzlösungen mit Schwefelalkalien (Schwefelammonium) aus und ist in allen concentrirten Mineralsäuren leicht löslich.

Cobaltverbindungen finden keine medicinische Verwendung; sie gelten übrigens als giftig. Zu beachten ist, dass unter „Scherbencobalt“ gediegenes Arsen zu verstehen ist.

Reactionen auf Kobaltverbindungen.

Durch Kaliumhydrat wird aus den Salzlösungen blaues, bald grünlich werdendes Kobaltohydroxyd $Co(OH)_2$ gefällt, welches in Am-

moniak löslich ist. — Kaliumnitrit fällt aus essigsauren Lösungen gelbes salpetrigsaures Kobaltoxydkalium $Co(NO_2)_3 . 3KNO_2$. — Die Phosphorsalzperle wird von allen Kobaltverbindungen intensiv blau gefärbt. — Schwefelammonium bringt einen schwarzen Niederschlag von Kobaltsulfid CoS hervor, der nur in concentrirten Mineralsäuren löslich ist.

Nickel.

Ni = 58,6.

In gediegenem Zustande findet es sich nur in Meteorsteinen, in Verbindung mit anderen Elementen kommt es vor, und zwar immer von Kobalt begleitet, im Kupfernickel NiAs und im Nickelglanz $NiS_2 . NiAs_2$. — Fundorte der Nickelerze sind namentlich: der Harz, das Erzgebirge, Thüringen, Steiermark und Schweden.

Die metallurgische Abscheidung des Nickelmetalles ist ein sehr complicirter Process, dessen Erläuterung hier zu weit führen würde. In reinem Zustande erhält man es durch starkes Glühen von Nickeloxalat im Wasserstoffstrom.

Das Nickel (*Niccolum*) ist ein grauweisses Metall und besitzt magnetische Eigenschaften, aber in schwächerem Maasse als das Eisen. Sein spec. Gewicht schwankt je nach der Bearbeitung zwischen 8,8 und 9,1. Im Handel kommt es in würfelförmigen Stücken vor, die stets geringe Mengen von Kupfer, Eisen, Wismuth enthalten. — An der Luft bleibt es unverändert und dieser Umstand, sowie die hohe Politurfähigkeit des Nickels haben die ausgedehnte technische Verwendung desselben veranlasst. Von Salzsäure und Schwefelsäure wird es nur wenig angegriffen, leicht dagegen löst es sich in Salpetersäure.

Geschmolzenes Nickel ist brüchig und nicht dehnbar. Durch einen Zusatz von 1/8 % Magnesium wird dieser Uebelstand beseitigt und man erhält ein walzbares und schmiedbares Metall, welches sich sogar mit Eisen zusammenschweissen lässt. — In grossem Maassstabe werden gegenwärtig nickelplattirte Eisenbleche in der Weise dargestellt, dass Blöcke von Stahl oder Eisen auf einer Seite oder beiderseitig mit dicken Nickelblechen zusammengeschweisst und dann noch glühend ausgewalzt werden. Vermöge seiner Dehnbarkeit wird das Nickel selbst auf den feinsten Blechen als gleichmässiger, mechanisch nicht zu trennender Ueberzug über das Eisen vertheilt.

Die bedeutendste Verwendung findet das Nickel als Münzmetall. Die deutschen Reichsmünzen bestehen aus einer Legirung von 25 % Nickel und 75 % Kupfer. Der hohe Werth des Nickels, sowie der Umstand, dass die Herstellung geeigneter Legirungen grosse Erfahrung erfordert, dass ferner zum Prägen der Nickelmünzen sehr starke Maschinen nöthig sind, lassen es zu diesem Zwecke besonders geeignet erscheinen, indem dadurch eine gewisse Garantie gegen Falschmünzerei geboten wird.

Das erhaltene rohe oder Werk-Zinn ist stets noch mit anderen Metallen verunreinigt und wird, um es von diesen zu trennen, langsam zum Schmelzen gebracht. Das leicht schmelzbare Zinn fliesst ab, während eine schwer schmelzbare, die verunreinigenden Metalle (Kupfer, Eisen, Arsen) enthaltende Legirung zurückbleibt.

Das reinste im Handel vorkommende Zinn ist das von Banca und Malacca.

Das Zinn ist von fast silberweisser Farbe, mit einem Stich ins Bläuliche und besitzt starken Metallglanz. Es hat ein krystallinisches Gefüge; das beim Biegen eines nicht gehämmerten Zinnstabes entstehende, Zinngeschrei genannte Geräusch rührt davon her, dass die einzelnen Krystalle sich an einander reiben. Das krystallinische Gefüge lässt sich auch sehr schön durch Anätzen mit Säuren (Salzsäure) zeigen; ein so behandeltes Zinn heisst „moirirt“.

Das Zinn hat das spec. Gewicht = 7,3 und ist nächst dem Blei das weichste unter den Schwermetallen. Es ist ausserdem leicht schmelzbar (bei 228 °) und lässt sich zu dünnen Blättchen auswalzen (Zinnfolie oder Stanniol).

Bei gewöhnlicher Temperatur bleibt es an der Luft unverändert und ist auch gegen chemische Einflüsse ziemlich widerstandsfähig. Dieser Umstand bedingt seine Anwendung zum Verzinnen von kupfernen und eisernen Kochgefässen, ferner zum Verzinnen von Eisenblech und Draht, aus dem gleichen Grunde dient das Stanniol zum Verpacken einer grossen Anzahl von Consumartikeln, z. B. Chokolade, Thee, Tabak, Käse u. a. Ausserdem wird die Zinnfolie noch in ausgedehntem Maassstabe in Verbindung mit Quecksilber als Spiegelbelag benutzt.

Verzinnungen dürfen nicht mehr als 1 % Blei enthalten, ebenso darf Stanniol, welches zum Verpacken von Nahrungs- und Genussmitteln dient, nicht mehr als 1 % Blei enthalten.

Ess-, Trink- und Kochgeschirre dürfen nicht aus Legirungen hergestellt oder damit gelöthet sein, welche in 100 Th. mehr als 10 Th. Blei enthalten.

An der Luft erhitzt, verbrennt das Zinn zu Zinnoxyd SnO_2. in Salzsäure löst es sich beim Erwärmen unter Wasserstoffentwickelung zu Stannochlorid $SnCl_2$



$$Sn + 2\,HCl = SnCl_2 + H_2.$$

Verbindungen des Zinns.

Das Zinn giebt mit Sauerstoff zwei Verbindungen: SnO Stannooxyd oder Zinnoxydul und SnO_2 Stannioxyd oder Zinnoxyd. Beide Verbindungen bilden mit Säuren Salze. Die vom Stannooxyd SnO sich ableitenden werden Stanno- oder Zinnoxydulsalze genannt, die vom Stannioxyd derivirenden heissen Stanni- oder Zinnoxydsalze.

Das Stannioxyd SnO_2 verbindet sich ausserdem noch mit ätzenden Alkalien zu salzartigen Verbindungen, es verhält sich diesen gegenüber also wie ein Säureanhydrid (etwa wie CO_2)

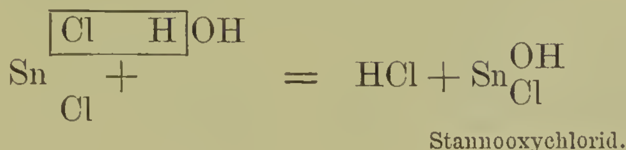


$$SnO_2 + 2KOH = SnO_3K_2 + H_2O.$$

Aus diesem Grunde pflegt man das Stannioxyd SnO_2 auch als Zinnsäure-Anhydrid zu bezeichnen; die von demselben sich ableitenden Salze heissen Stannate.

Stanno- oder Zinnoxydulverbindungen.

Stannochlorid, $SnCl_2$, *Stannum chloratum,* Zinnchlorür, wird durch Auflösen von metallischem Zinn in heisser conc. Salzsäure erhalten. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt es mit 2 Mol. H_2O in kleinen Nadeln oder grossen Krystallen, die an der Luft leicht zu einer weissgelben Salzmasse zerfliessen. In wenig Wasser löst es sich unverändert auf; durch Zusatz von viel Wasser aber wird es ähnlich wie die entsprechenden Wismuth- und Antimonverbindungen in unlösliches basisches Salz verwandelt.



$$Sn\begin{matrix}\boxed{Cl \quad H}OH \\ + \\ Cl\end{matrix} = HCl + Sn\begin{matrix}OH \\ Cl\end{matrix}$$

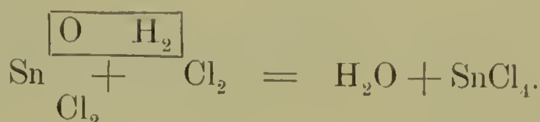
Stannooxychlorid.

Das Stannochlorid absorbirt sowohl in fester Form wie in Lösung energisch Sauerstoff, indem es dabei in Stannioxychlorid $SnCl_2O$ übergeht.



$$Sn<\begin{matrix}Cl \\ Cl\end{matrix} + O = Sn\begin{matrix}/Cl \\ =O \\ \backslash Cl\end{matrix}$$

Geht diese Reaction bei Anwesenheit von freier Salzsäure vor sich, so wird aus dem Stannioxychlorid Stannichlorid $SnCl_4$ gebildet.



$$Sn\begin{matrix}\boxed{O \quad H_2} \\ + \\ Cl_2\end{matrix}Cl_2 = H_2O + SnCl_4.$$

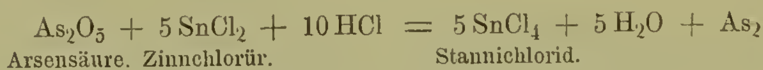
Aus diesem Grunde ist das Stannochlorid ein sehr wirksames und in der Analyse geschätztes Reductionsmittel. Es reducirt Arsensäuren zu metallischem Arsen. Mercuriverbindungen zu Mercuroverbindungen, ja bis zu metallischem Quecksilber, Silbersalze zu metallischem Silber, Eisenoxydsalze zu Eisenoxydulsalzen, die höheren Oxyde des Mangans zu Manganoxydulverbindungen, Cupriverbindungen zu Cuproverbindungen u. s. w.

In der Technik findet es unter dem Namen Zinnsalz namentlich in der Färberei bedeutende Anwendung als Beizmittel, so z. B. zum Rothfärben mit Cochenille, ferner in der Türkischrothfärberei.

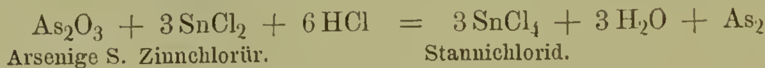
Wegen seiner Neigung, sich zu oxydiren, muss dieses Präparat in nicht zu grossen, sehr gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden.

Die entsprechenden Brom- und Jodderivate $SnBr_2$ und SnJ_2 sind gleichfalls bekannt, entbehren aber für uns der Wichtigkeit.

Solutio Stanni chlorati, Zinnchlorürlösung (s. Arzneibuch S. 350), ist ein Brei von 5 Th. krystallisirtem Zinnchlorür und 1 Th. Salzsäure, welcher durch Einleiten von Salzsäuregas gesättigt, bezw. in Lösung gebracht wird. Spec. Gewicht 1,900. Dient als Reagens auf Arsenverbindungen, welche es zu braunem metallischem Arsen reducirt:



$$\underset{\text{Arsensäure. Zinnchlorür.}}{As_2O_5 + 5\,SnCl_2} + 10\,HCl = \underset{\text{Stannichlorid.}}{5\,SnCl_4} + 5\,H_2O + As_2$$

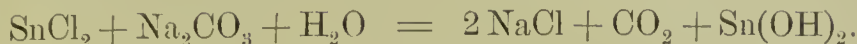


$$\underset{\text{Arsenige S. Zinnchlorür.}}{As_2O_3 + 3\,SnCl_2} + 6\,HCl = \underset{\text{Stannichlorid.}}{3\,SnCl_4} + 3\,H_2O + As_2$$

Stannooxyd, SnO, Zinnoxydul, entsteht beim Erhitzen des Stannohydroxydes im Kohlensäurestrom; es ist ein schwarzes Pulver, das beim Erhitzen an der Luft zu Stannioxyd SnO_2 verbrennt.

Stannohydroxyd, $Sn(OH)_2$, Zinnoxydulhydrat, entsteht durch Versetzen einer Stannochloridlösung mit kohlensaurem Alkali

und scheidet sich unter Entweichen von Kohlensäure als weisser Niederschlag ab.

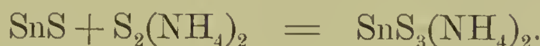


$$SnCl_2 + Na_2CO_3 + H_2O = 2\,NaCl + CO_2 + Sn(OH)_2.$$

Durch Erhitzen bei Luftabschluss (oder im CO_2-Strom) geht es über in Stannooxyd SnO, beim Erhitzen an der Luft verbrennt es zu Stannioxyd SnO_2.

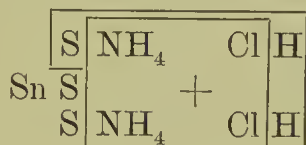
In ätzenden Alkalien (KOH, NaOH) ist es löslich, dagegen unlöslich in Ammoniak.

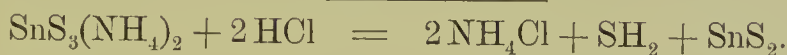
Stannosulfid, SnS, Zinnsulfür, Einfach-Schwefelzinn, entsteht durch Fällen einer sauren Stannosalzlösung (Stannochlorid) durch Schwefelwasserstoff. Es ist ein amorpher brauner Niederschlag, der in conc. Salzsäure löslich ist. In farblosem Schwefelammonium (NH_4SH und $[NH_4]_2S$) ist es unlöslich, es löst sich dagegen leicht auf in gelbem oder mehrfachem Schwefelammonium ($[NH_4]_2S_2$) unter Bildung des Ammoniumsalzes der Sulfozinnsäure $SnS_3(NH_4)_2$.



$$SnS + S_2(NH_4)_2 = SnS_3(NH_4)_2.$$

Aus dieser Lösung wird aber durch verdünnte Säuren nicht mehr das braune Stannosulfid SnS, sondern das gelbe Stannisulfid SnS_2 gefällt.





$$SnS_3(NH_4)_2 + 2\,HCl = 2\,NH_4Cl + SH_2 + SnS_2.$$

Stanni- oder Zinnoxydverbindungen.

Stannichlorid, $SnCl_4$, Zinnchlorid, Zinntetrachlorid, wird durch Auflösen von Zinn in Königswasser oder durch Einwirkung von Chlor auf erhitztes Zinn oder auf Stannochlorid erhalten. In wasserfreiem Zustande ist es eine an der Luft stark rauchende Flüssigkeit mit stark ätzenden Eigenschaften, welche begierig Feuchtigkeit anzieht und dadurch schliesslich zu einer krystallinischen Masse, Zinnbutter genannt, $SnCl_4 + 3\,H_2O$ erstarrt. Mit einigen Metallchloriden (NaCl, KCl), auch mit Chlorammonium, giebt das Stannichlorid gut krystallisirende Doppelsalze. Eins der

wichtigsten ist das in der Färberei als Beizmittel viel gebrauchte Pinksalz $SnCl_4 . 2NH_4Cl$, das durch Krystallisiren berechneter Mengen Stannichlorid und Ammoniumchlorid erhalten wird.

Die entsprechenden Brom- und Jod-Derivate $SnBr_4$ und SnJ_4 sind bekannt, für uns aber unwichtig.

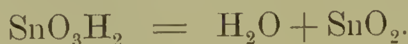
Stannioxyd, SnO_2, Zinndioxyd, Zinnsäure-Anhydrid, *Stannum oxydatum, Cinis Jovis,* kommt in der Natur im Zinnstein vor. Künstlich wird es als amorphes weisses oder gelbliches Pulver durch Erhitzen von Zinn (daher der Name Zinnasche) oder durch Glühen der Zinnsäuren (s. diese) an der Luft erhalten. In Säuren ist dieser Körper unlöslich, dagegen löst er sich in heisser Kali- oder Natronlauge und wird beim Schmelzen mit festem Kalium- oder Natriumhydroxyd (KOH oder NaOH) in lösliche Salze (Stannate) verwandelt.

Das Stannioxyd selbst ist so gut wie unschmelzbar, es wird aber von Glasflüssen aufgenommen und macht dieselben undurchsichtig. Aus diesem Grunde dient es zur Darstellung von Milchglas und von Emaillen. Das Email der gegenwärtig so beliebten emaillirten eisernen Kochgeschirre enthält beispielsweise stets Stannioxyd. — Es findet ausserdem Verwendung als Schleif- und Polirmittel, z. B. zum Poliren von Marmor und Glas.

Das normale Hydrat des Stannioxydes, welchem die Formel $Sn(OH)_4$ zukommen würde, ist nicht bekannt, wohl aber kennt man ein inneres Anhydrid desselben von der Zusammensetzung SnO_3H_2 und zwar in zwei Modificationen: als Zinnsäure und als Metazinnsäure.

Zinnsäuren, SnO_3H_2. Gewöhnliche Zinnsäure fällt beim Versetzen von Stannichloridlösung mit Ammoniak als weisser gallertartiger Niederschlag aus; in Wasser ist derselbe etwas löslich, leicht löslich in Salzsäure oder Salpetersäure und auch in ätzenden Alkalien (KOH, NaOH), mit welchen gut krystallisirende zinnsaure Salze oder Stannate entstehen.

Beim Glühen zerfällt dieser Körper in Wasser und Stannioxyd.



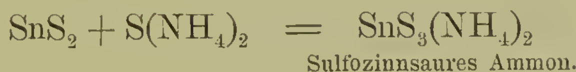
$$SnO_3H_2 = H_2O + SnO_2.$$

Metazinnsäure entsteht aus der gewöhnlichen Zinnsäure, wenn dieselbe längere Zeit unter Wasser aufbewahrt wurde, oder durch Behandeln von Zinn mit starker, heisser Salpetersäure. Sie

stellt ein amorphes, weisses Pulver dar, welches in Wasser, sowie in Salzsäure und Salpetersäure unlöslich ist und auch von ätzenden Alkalien viel schwieriger gelöst wird als die gewöhnliche Zinnsäure. Die Salze der Metazinnsäure krystallisiren entweder schwierig oder gar nicht. Beim starken Glühen giebt sie gleichfalls Stannioxyd SnO_2.

Von den Salzen der Zinnsäuren ist das wichtigste das Natriumstannat oder Zinnsäurenatrium $SnO_3Na_2 + 2\,H_2O$, welches unter dem Namen Präparirsalz Verwendung als Beize in der Färberei findet.

Stannisulfid, SnS_2, Zinnsulfid, Zweifach-Schwefelzinn, wird durch Fällen einer sauren Stannisalzlösung (Pinksalz) mit Schwefelwasserstoff als amorphes gelbes Pulver erhalten, welches in starker Salzsäure löslich ist. Von dem braunen Stannosulfid SnS unterscheidet es sich dadurch, dass es sowohl in einfachen wie in mehrfachen Schwefelalkalien unter Bildung von zinnsulfosauren Salzen löslich ist.



$$SnS_2 + S(NH_4)_2 \quad = \quad \underset{\text{Sulfozinnsaures Ammon.}}{SnS_3(NH_4)_2}$$

Ausser dieser amorphen Modification ist noch krystallisirtes Stannisulfid unter dem Namen Musivgold (*Aurum musivum*) bekannt. Dasselbe wird erhalten durch Erhitzen eines gepulverten Amalgams aus 12 Th. Zinn und 6 Th. Quecksilber mit 7 Th. Schwefel und 3—6 Th. Chlorammonium in einem Sublimirkolben. Zunächst entweicht Chlorammonium, alsdann sublimirt Mercurisulfid (Zinnober) und auf dem Boden bleibt das Musivgold zurück. Dasselbe bildet glänzende Schuppen von goldartigem Aussehen. Von der amorphen Modification unterscheidet es sich durch die Unlöslichkeit in Salpetersäure und in Salzsäure, verhält sich im Uebrigen chemisch dem ersteren analog. Früher wurde es vielfach zur „unechten Vergoldung“ von Holz etc. benutzt, gegenwärtig ist es durch die Bronzepulver fast vollständig verdrängt.

Gefässe aus Zinnmetall werden in grossem Umfange als Ess-, Trink- und Kochgeschirre benutzt. Verzinntes Eisenblech wird zum Anfertigen der Conservenbüchsen benutzt. Es ist nachgewiesen, dass namentlich von den Conserven Zinn in Lösung gebracht wird. Man hielt die Zinnsalze früher für ganz harmlos. Neuerdings ist man sich darüber klar, dass der dauernde Gebrauch kleiner Mengen von Zinnsalzen doch schädlich ist.

Reactionen auf Zinnverbindungen.

Alle Zinnverbindungen geben bei der Reduction vor dem Löthrohr auf Kohle ein weisses, leicht dehnbares Metallkorn. — In der Oxydationsflamme geben sie einen weissen, nicht flüchtigen Beschlag (SnO_2).

Die Stannoverbindungen werden in saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff als braunes Stannosulfid SnS gefällt, welches in conc. Salzsäure und auch in gelbem Schwefelammonium löslich ist. — Sie sind ferner energische Reductionsmittel, reduciren z. B. Silber- und Quecksilbersalze zu den betreffenden Metallen.

Die Stanniverbindungen werden in saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff als gelbes Stannisulfid SnS_2 gefällt, welches in conc. Salzsäure und auch in Schwefelammonium löslich ist. Sie haben keine reducirenden Eigenschaften.

Platin.

Pt = 194,4.

Das Platin (*Platinum*) kommt mit den ihm verwandten Metallen: Palladium, Rhodium, Rhuteninm, Osmium und Iridium in gediegenem Zustande im Platinerz vor, das im angeschwemmten Lande und im Flusssand im Ural, sowie in Columbia, Peru, Brasilien, Californien gefunden wird. Ausser den genannten Metallen enthält das Platinerz stets noch Gold, Kupfer und Eisen.

Die Verarbeitung der Erze geschieht in den sog. Platinschmelzen — in Deutschland existiren solche Etablissements in Hanau — in der Weise, dass die Erze zunächst mit kaltem verdünntem Königswasser behandelt werden, wodurch Gold, Kupfer und Eisen in Lösung gehen. Der Rückstand wird in conc. heissem Königswasser gelöst und mit Salzsäure mehreremals eingedampft. Die so erhaltenen Chloride werden in Wasser gelöst und mit Chlorammonium versetzt. Es entsteht die unlösliche Verbindung Chlorammonium-Platinchlorid oder Platinsalmiak $PtCl_4 . 2 NH_4Cl$ mit geringen Mengen der entsprechenden Iridiumverbindung, während die Chloride der übrigen Metalle gelöst bleiben. Beim Glühen des Platinsalmiaks hinterbleibt metallisches Platin als sog. Platinschwamm. Derselbe wird rothglühend unter starkem Drucke ge-

presst und dann entweder wiederholt ausgeschmiedet oder im Kalktiegel mittelst des Knallgasgebläses geschmolzen.

Das Platin ist ein grünlich weisses Metall, sein spec. Gewicht ist = 21,4. Es ist sehr zähe und geschmeidig und lässt sich zu dünnem Draht ausziehen und zu dünnem Blech auswalzen. In hell rothglühendem Zustande ist es schmiedbar und schweissbar, wird aber selbst durch Weissgluth noch nicht zum Schmelzen gebracht. Sein Schmelzpunkt liegt bei etwa 1800° C., eine Temperatur, die gegenwärtig nur durch das Knallgasgebläse erreicht werden kann.

An der Luft ist es bei jeder Temperatur beständig: von Säuren wird es nicht angegriffen, dagegen wird es von Königswasser und solchen Flüssigkeiten, welche Chlor entwickeln, gelöst. Ebenso wird es von ätzenden Alkalien, namentlich in der Rothgluth stark angegriffen; man benutzt daher zum Schmelzen von Aetzkali und Aetznatron silberne Geräthe.

Die grosse Beständigkeit des Platins gegen chemische Einflüsse, der Umstand, dass es hohen Temperaturen ohne jeden Nachtheil ausgesetzt werden kann, haben dasselbe zu einem werthvollen Material für chemische Geräthschaften gemacht. Schalen, Tiegel, Spatel, Retorten von Platin sind gegenwärtig unentbehrliche Ausstattungsgegenstände jedes chem. Laboratoriums. In den Schwefelsäurefabriken geschieht das Eindampfen der Kammersäure gleichfalls in grossen Platinkesseln. — Wer jedoch seine Platingeräthschaften schonen will, hat nachstehende Winke zu beherzigen:

Viele Schwermetalle wie Blei, Wismuth, Zinn bilden mit Platin leicht schmelzbare Legirungen. Ferner verbinden sich mit demselben direct Schwefel, Phosphor, Arsen. Gemische von Kieselsäure und Kohle greifen Platin stark an unter Bildung von brüchigem Silicium- und Kohlenstoffplatin. Durch Kohlenstoffaufnahme wird Platin rauh und spröde unter Bildung von Kohlenstoffplatin: es darf daher nicht in russender Flamme erhitzt werden. — Dass es vor Königswasser und Chlor entwickelnden Flüssigkeiten und vor ätzenden Alkalien behütet werden muss, ergiebt sich aus dem Vorhergehenden von selbst. — Um Platingeräthschaften zu reinigen, scheuert man sie mit Seesand blank, unter Umständen erhitzt man auch vorher in ihnen saures Kaliumsulfat bis zur hellen Rothgluth.

Fein vertheiltes Platin kennt man in zweierlei Form: als Platinmohr und als Platinschwamm. Ersteres wird erhalten durch Reduction einer Platinchloridlösung durch Zink, es bildet

ein lockeres, schwarzes Pulver. Letzterer resultirt beim Glühen von Platinsalmiak als eine graue, schwammartige Masse. Beide Modificationen haben die Eigenschaft, Gase — namentlich Sauerstoff — in grossen Mengen an ihrer Oberfläche zu verdichten, wodurch die Reactionsfähigkeit dieser Körper bedeutend gesteigert wird. Am bekanntesten ist die Anwendung des Platinschwammes bei der Döbereiner'schen Zündmaschine.

Der beispielsweise in der Schwefelsäurefabrikation benutzte platinirte Asbest wird durch Glühen von mit Platinchlorid getränktem Asbest im Wasserstoffstrome erhalten.

Das Platin giebt zwei Reihen von Verbindungen, welche den Typen PtX_2 und PtX_4 analog zusammengesetzt sind. Für unsere Zwecke kommt nur eine einzige Verbindung in Betracht.

Platinchlorid, $PtCl_4$, *Platinum chloratum*, wird durch Auflösen von Platin in Königswasser unter Erwärmen erhalten. Die Lösung wird, um alle Stickstoffoxyde zu entfernen, wiederholt mit Salzsäure eingedampft und zum Krystallisiren gebracht. Die erhaltenen gelbbraunen Krystalle lösen sich mit hellgelber Farbe in Wasser auf. Eine im Verhältniss 1 : 10 dargestellte Lösung dient in der Analyse als Reagens. — Das Platinchlorid hat die Eigenschaft, mit einigen Metallchloriden, sowie mit Ammoniumchlorid gutkrystallisirende Doppelsalze zu geben, von denen das Kaliumplatinchlorid $PtCl_4 . 2KCl$ und das Ammoniumplatinchlorid $PtCl_4 . 2NH_4Cl$ in Alkohol und in Aether unlöslich sind. Beide repräsentiren gelbe, in Alkohol und Aether unlösliche, in Wasser dagegen leicht lösliche Niederschläge, die sich dadurch unterscheiden, dass beim Glühen des ersteren ein Gemenge von Platin und Chlorkalium, beim Glühen des letzteren nur Platin hinterbleibt. Man benutzt diese Reactionen, um Kalium und Ammoniak qualitativ nachzuweisen und quantitativ zu bestimmen.

Platinsalze wirken giftig, finden übrigens arzneilich nicht Verwendung.

Organischer Theil.

Organische Chemie

oder

Chemie der Kohlenstoffverbindungen.

Unter organischen Verbindungen wurden früher diejenigen verstanden, welche ausschliesslich durch den Lebensprocess im thierischen und pflanzlichen Organismus gebildet wurden, also z. B. die Fette und Oele, Eiweissstoffe, eine Reihe von Säuren, wie Benzoesäure, von basischen Verbindungen, wie Harnstoff, Chinin, Morphin und andere mehr. — Da es lange Zeit nicht gelingen wollte, solche Verbindungen künstlich nachzubilden, so wurde ganz allgemein angenommen, es sei dies überhaupt nicht möglich, es bildeten sich vielmehr diese Stoffe ausschliesslich im thierischen und pflanzlichen Organismus, zu ihrem Entstehen sei die Mitwirkung der Lebenskraft, *vis vitalis,* unbedingt nothwendig. Selbst als seit *Lavoisier* am Ende des vorigen Jahrhunderts der Beweis geführt war, dass als Endproduct der Oxydation aller organischen Substanzen Kohlensäureanhydrid CO_2 auftrete, mithin bewiesen war, dass alle organischen Verbindungen als wesentlichen Bestandtheil Kohlenstoff enthalten, hielt man an der Nothwendigkeit der Mitwirkung der *vis vitalis* fest, und die Scheidung aller chemischen Verbindungen in anorganische und organische erfolgte damals aus den erwähnten theoretischen Gründen.

Diese Anschauung konnte natürlich nur so lange allgemeine Gültigkeit behalten, als es nicht gelang, organische Substanzen aus ihren elementaren Bestandtheilen oder aus unorganischen Substanzen ohne Mitwirkung der Lebenskraft, also künstlich herzustellen; sie

wurde bedenklich erschüttert und dann sehr bald verlassen durch die im Jahre 1828 von *Wöhler* bewirkte Synthese des Harnstoffes. Dieser Körper, welcher vorher stets nur als Product des thierischen Stoffwechsels aufgetreten war, wurde von dem genannten Forscher durch Eindampfen einer Lösung von cyansaurem Ammon erhalten, welches man schon damals aus seinen elementaren Bestandtheilen darzustellen gelernt hatte. Dieser bahnbrechenden Synthese folgten bald mehrere andere, z. B. die der Essigsäure, und die Theorie von der Lebenskraft musste den Thatsachen gegenüber als unhaltbar verlassen werden.

Trotzdem nun diese Synthesen gelungen waren, obgleich man schon längst den Kohlenstoff als integrirenden Bestandtheil aller organischen Verbindungen erkannt hatte, konnte man sich immer noch nicht entschliessen, alle kohlenstoffhaltigen Verbindungen dem Rahmen der organischen Chemie einzuverleiben. man sonderte vielmehr eine Reihe von Kohlenstoffverbindungen aus und stellte sie zu den unorganischen. So beispielsweise den Schwefelkohlenstoff, die Kohlensäure, weil diese schon lange Zeit als in den sog. anorganischen Substanzen vorhanden erkannt waren. — Man hielt lange Zeit hartnäckig an der Ansicht fest, der Kohlenstoff in mineralischen Verbindungen, z. B. den natürlich vorkommenden Carbonaten, sei ein anderer als derjenige der organischen Verbindungen. Eine Wandlung trat erst ein, als *Berthelot* aus dem Kohlenstoff eines Minerales — des Witherits — eine Anzahl organischer Verbindungen darstellte und deren Identität mit den auf anderem Wege erhaltenen Körpern gleicher Zusammensetzung nachwies. Seit dieser Zeit brach sich die Ueberzeugung Bahn, dass die Verbindungen des Kohlenstoffs den gleichen Gesetzen folgten als diejenigen der anderen Elemente, und dass alle organischen Verbindungen als Derivate des Kohlenstoffs aufzufassen seien. Damit war nun zugleich jeder theoretische Grund der Trennung der Chemie in einen unorganischen und organischen Theil fortgefallen, die organischen Verbindungen stellten sich sämmtlich als Kohlenstoffverbindungen heraus, die organische Chemie erwies sich als die Chemie der Kohlenstoffverbindungen.

Aus rein practischen Erwägungen hat man indess diese Trennung noch gegenwärtig beibehalten. Einerseits umfasst das Gebiet der organischen Chemie schon jetzt eine nach Tausenden zählende Anzahl von Verbindungen, so dass es namentlich vom pädagogischen Standpunkte aus vortheilhaft erscheint, dieselben gesondert

abzuhandeln, andererseits aber ist die Zusammensetzung sehr vieler organischer Verbindungen eine complicirtere als die der meisten unorganischen. Aus diesem Grunde, und weil das Verständniss der Kohlenstoffverbindungen durch eine genaue Kenntniss der Verbindungen der übrigen Elemente entschieden gefördert wird, lässt man zweckmässig dem Studium der Kohlenstoffverbindungen dasjenige der übrigen Elemente vorangehen.

Trotz der ungemein grossen Mannigfaltigkeit der Kohlenstoffverbindungen treffen wir in den meisten derselben doch nur eine relativ kleine Zahl von Elementen an. — Dass Kohlenstoff in keiner organischen Verbindung fehlen kann, das dürfte sich aus dem vorher Gesagten ohne Weiteres ergeben. Ausserdem sind in organischen Verbindungen die nachstehenden, nach der Häufigkeit ihres Vorkommens angeordneten Elemente gefunden worden: Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor, ferner Chlor, Brom, Jod, ja principiell muss angenommen werden, dass jedes Element in Kohlenstoffverbindungen vorkommen kann und in der That sind Verbindungen dieser Art schon von den meisten Elementen bekannt.

Die Zusammensetzung einer Kohlenstoffverbindung oder organischen Verbindung wird durch die Analyse festgestellt. Qualitativ erkennt man das Vorhandensein von Kohlenstoff daran, dass der betreffende Körper bei seiner Verbrennung Kohlensäure liefert; durch Auffangen der letzteren in Kalilauge kann der Kohlenstoff auch quantitativ bestimmt werden. — Wasserstoff wird nachgewiesen und bestimmt dadurch, dass man das bei seiner Verbrennung resultirende Wasser in Chlorcalciumröhren sammelt und wägt. Sauerstoff wird in der Regel aus der Differenz berechnet.

Stickstoff wird entweder in Ammoniak umgewandelt oder volumetrisch als freier Stickstoff aufgefangen und berechnet. Die Halogene, Chlor, Brom, Jod, sowie Phosphor und Schwefel lassen sich in organischen Verbindungen in der Regel durch die gewöhnlichen Reagentien (Silbernitrat und Barytsalze) nicht nachweisen; man zerstört die organischen Körper daher zunächst mit starker Salpetersäure und bestimmt sodann Chlor, Brom, Jod und Schwefelsäure nach den üblichen Methoden. Durch die Analyse wird indess nur die procentische Zusammensetzung eines Körpers, nicht die Formel desselben ermittelt.

So giebt es viele Verbindungen, welche die gleiche procentische Zusammensetzung besitzen und dabei doch grundverschieden von einander sind, z. B. Milchsäure $C_3H_6O_3$ und Traubenzucker $C_6H_{12}O_6$, ferner Acetylen C_2H_2 und Benzol C_6H_6. Die Feststellung der Formel einer Verbindung erfordert neben der Kenntniss der procentischen Zusammensetzung ein eingehendes Studium

ihrer Umwandlungsproducte, neben welchem sich als ein sehr wichtiges und brauchbares Hülfsmittel die Bestimmung der Dampfdichte erwiesen hat.

Die Erörterung dieser ausserordentlich interessanten Fragen muss als ausserhalb des Rahmens dieses Buches liegend betrachtet werden; wir müssen uns daher begnügen, darauf hingedeutet zu haben und auf ein näheres Eingehen verzichten.

Ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften nach können wir sämmtliche organische Verbindungen in zwei grosse Klassen eintheilen: in die Verbindungen der Fettreihe und in diejenigen der aromatischen Reihe.

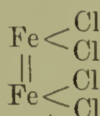
Unter den Körpern der Fettreihe verstehen wir alle diejenigen, welche sich in einfacher Weise von dem im Nachfolgenden zu besprechenden Kohlenwasserstoff „Methan" CH_4 ableiten lassen; man bezeichnet sie daher recht zweckmässig auch mit dem Namen „Methanderivate". Die Benennung „Fettreihe" rührt daher, weil zu den am längsten bekannten Gliedern derselben die in practischer Hinsicht so wichtigen, natürlich vorkommenden Fette und Oele zählen.

Zu den Verbindungen der aromatischen Reihe werden alle diejenigen gerechnet, welche sich von dem später zu betrachtenden Kohlenwasserstoff „Benzol" C_6H_6 ableiten lassen; man nennt sie daher auch „Benzolderivate". Den Namen der aromatischen Verbindungen haben sie erhalten, weil zu ihnen viele stark riechende Verbindungen, z. B. Bittermandelöl, Vanillin, Thymol, Carbolsäure u. a. gehören.

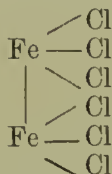
Derivate des Methans, Verbindungen der Fettreihe.

Die ungemeine Mannigfaltigkeit der Kohlenstoffverbindungen, welche uns schon jetzt in einem Umfange entgegentreten, wie ihn keins der übrigen Elemente aufweisen kann, ist darauf zurückzuführen, dass den Atomen des Kohlenstoffs in höherem Grade wie anderen Elementaratomen die Eigenschaft zukommt, sich mit einander zu verbinden oder, wie der Kunstausdruck lautet, zu „verketten".

Aehnliche Verhältnisse hatten wir auch schon bei anderen Elementen beobachtet. Wir hatten gesehen, dass zwei 4werthige Eisenatome ihre Valenzen zum Theil gegen einander sättigen und mit den übrigbleibenden andere Elemente binden können. Nur so vermochten wir beispielsweise vom 4werthigen Eisen uns das Ferrochlorid und das Ferrichlorid abzuleiten.

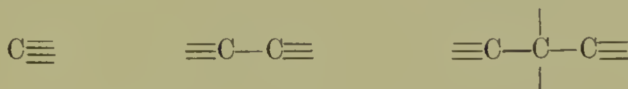


Ferrochlorid.

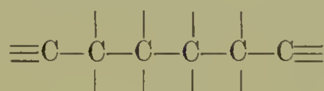


Ferrichlorid.

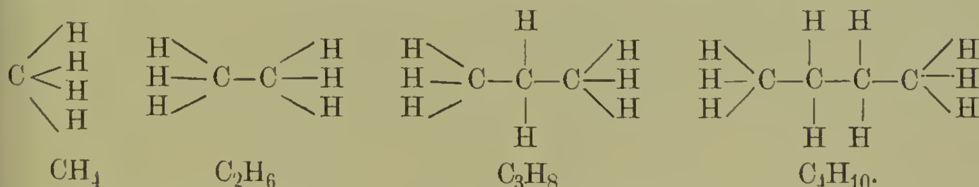
Beim Kohlenstoff ist das in noch viel höherem Grade der Fall. Nicht blos zwei C-Atome, sondern eine viel grössere Anzahl derselben, theoretisch betrachtet sogar jede beliebige Anzahl, können ihre Valenzen theilweise gegenseitig binden und den Ueberschuss zur Fixirung von anderen Elementaratomen benutzen, z. B.



Wir erhalten auf diese Weise eine Kette oder ein S k e l e t t von an einander gefügten Kohlenstoffatomen, welche disponible Valenzen besitzen. Die vorher angedeutete Reihe lässt sich beliebig fortsetzen, beispielsweise würde sich für ein Skelett mit 6 Kohlenstoffatomen nachstehende Gruppirung ergeben:

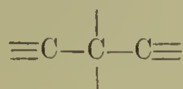


Sättigen wir nun die durch Striche angedeuteten freien Valenzen mit Elementaratomen, beispielsweise H-Atomen, so erhalten wir Kohlenstoffverbindungen, im vorliegenden Falle Verbindungen, die nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten, die man daher K o h l e n w a s s e r s t o f f e nennt. Nachstehend ist die Zusammensetzung einiger Kohlenwasserstoffe skizzirt:



CH_4 C_2H_6 C_3H_8 C_4H_{10}.

Solche Verbindungen, in denen alle Kohlenstoffatome unter einander stets nur mit e i n e r Bindung verknüpft sind, heissen g e s ä t t i g t e und zwar deshalb, weil sie eben die höchste, theoretisch überhaupt mögliche Anzahl von Elementaratomen gebunden halten. Denken wir uns eine Verbindung, welche aus d r e i Kohlenstoffatomen besteht. Damit dieselben überhaupt im Zusammenhange unter sich stehen können, müssen sie mindestens mit je einer Bindung sich an einander lagern.



ihrer Umwandlungsproducte, neben welchem sich als ein sehr wichtiges und brauchbares Hülfsmittel die Bestimmung der Dampfdichte erwiesen hat.

Die Erörterung dieser ausserordentlich interessanten Fragen muss als ausserhalb des Rahmens dieses Buches liegend betrachtet werden; wir müssen uns daher begnügen, darauf hingedeutet zu haben und auf ein näheres Eingehen verzichten.

Ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften nach können wir sämmtliche organische Verbindungen in zwei grosse Klassen eintheilen: in die Verbindungen der Fettreihe und in diejenigen der aromatischen Reihe.

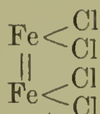
Unter den Körpern der Fettreihe verstehen wir alle diejenigen, welche sich in einfacher Weise von dem im Nachfolgenden zu besprechenden Kohlenwasserstoff „Methan" CH_4 ableiten lassen; man bezeichnet sie daher recht zweckmässig auch mit dem Namen „Methanderivate". Die Benennung „Fettreihe" rührt daher, weil zu den am längsten bekannten Gliedern derselben die in practischer Hinsicht so wichtigen, natürlich vorkommenden Fette und Oele zählen.

Zu den Verbindungen der aromatischen Reihe werden alle diejenigen gerechnet, welche sich von dem später zu betrachtenden Kohlenwasserstoff „Benzol" C_6H_6 ableiten lassen; man nennt sie daher auch „Benzolderivate". Den Namen der aromatischen Verbindungen haben sie erhalten, weil zu ihnen viele stark riechende Verbindungen, z. B. Bittermandelöl, Vanillin, Thymol, Carbolsäure u. a. gehören.

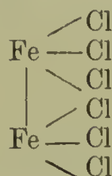
Derivate des Methans, Verbindungen der Fettreihe.

Die ungemeine Mannigfaltigkeit der Kohlenstoffverbindungen, welche uns schon jetzt in einem Umfange entgegentreten, wie ihn keins der übrigen Elemente aufweisen kann, ist darauf zurückzuführen, dass den Atomen des Kohlenstoffs in höherem Grade wie anderen Elementaratomen die Eigenschaft zukommt, sich mit einander zu verbinden oder, wie der Kunstausdruck lautet, zu „verketten".

Aehnliche Verhältnisse hatten wir auch schon bei anderen Elementen beobachtet. Wir hatten gesehen, dass zwei 4werthige Eisenatome ihre Valenzen zum Theil gegen einander sättigen und mit den übrigbleibenden andere Elemente binden können. Nur so vermochten wir beispielsweise vom 4werthigen Eisen uns das Ferrochlorid und das Ferrichlorid abzuleiten.



Ferrochlorid.

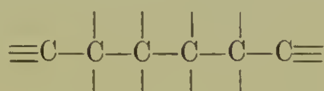


Ferrichlorid.

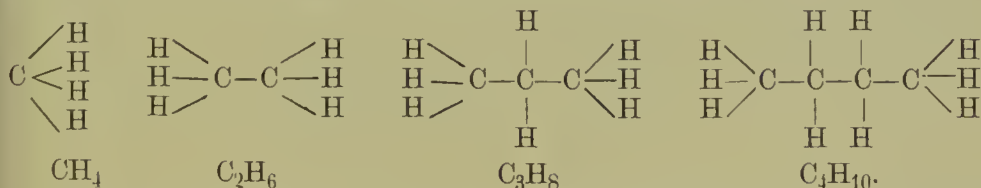
Beim Kohlenstoff ist das in noch viel höherem Grade der Fall. Nicht blos zwei C-Atome, sondern eine viel grössere Anzahl derselben, theoretisch betrachtet sogar jede beliebige Anzahl, können ihre Valenzen theilweise gegenseitig binden und den Ueberschuss zur Fixirung von anderen Elementaratomen benutzen, z. B.



Wir erhalten auf diese Weise eine Kette oder ein S k e l e t t von an einander gefügten Kohlenstoffatomen, welche disponible Valenzen besitzen. Die vorher angedeutete Reihe lässt sich beliebig fortsetzen, beispielsweise würde sich für ein Skelett mit 6 Kohlenstoffatomen nachstehende Gruppirung ergeben:

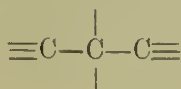


Sättigen wir nun die durch Striche angedeuteten freien Valenzen mit Elementaratomen, beispielsweise H-Atomen, so erhalten wir Kohlenstoffverbindungen, im vorliegenden Falle Verbindungen, die nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten, die man daher K o h l e n w a s s e r s t o f f e nennt. Nachstehend ist die Zusammensetzung einiger Kohlenwasserstoffe skizzirt:



CH_4 C_2H_6 C_3H_8 C_4H_{10}.

Solche Verbindungen, in denen alle Kohlenstoffatome unter einander stets nur mit e i n e r Bindung verknüpft sind, heissen g e s ä t t i g t e und zwar deshalb, weil sie eben die höchste, theoretisch überhaupt mögliche Anzahl von Elementaratomen gebunden halten. Denken wir uns eine Verbindung, welche aus d r e i Kohlenstoffatomen besteht. Damit dieselben überhaupt im Zusammenhange unter sich stehen können, müssen sie mindestens mit je einer Bindung sich an einander lagern.



Dazu werden unter allen Umständen vier Valenzen verbraucht, und da drei C-Atome zwölf Valenzen besitzen, so bleiben hiernach acht Valenzen zur Bindung anderer Elementaratome übrig, mit anderen Worten: eine drei C-Atome enthaltende Kohlenstoffverbindung kann nicht mehr als *acht* einwerthige Atome binden. Ein sich von drei C-Atomen ableitender *gesättigter* Kohlenwasserstoff wird daher unter allen Umständen die Formel C_3H_8 haben. Den gesättigten Verbindungen gegenüber stehen die *ungesättigten*. Mit diesem Namen bezeichnet man solche Verbindungen, bei denen die Grenze der Sättigung noch nicht erreicht ist, welche also im Stande sind, unter günstigen Bedingungen noch Elementaratome zu binden. Von ihrer Zusammensetzung machen wir uns die Vorstellung, *dass* **mindestens ein Paar** *Kohlenstoffatome mit mehr als einer Bindung* (zwei oder drei) *unter einander verknüpft sind.*

$$\begin{array}{l} C=H_2 \\ \| \\ C=H_2 \end{array} \qquad \begin{array}{l} C\equiv H_3 \\ | \\ C-H \\ \| \\ C-H \\ | \\ C\equiv H_3 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} C-H \\ ||| \\ C-H \end{array} \qquad \begin{array}{l} C-C\equiv H_3 \\ ||| \\ C-H. \end{array}$$

Es ist leicht einzusehen, dass Verbindungen dieser Art nicht so viele Elementaratome fixirt haben, wie die vorher als „gesättigte" bezeichneten. — Unter günstigen Bedingungen aber können die mehrfachen Bindungen in einfache übergehen und die freiwerdenden Valenzen durch weitere Elementaratome besetzt werden, z. B.

$$\begin{array}{l} C=H_2 \\ \| \\ C=H_2 \end{array} + H_2 = \begin{array}{l} C\equiv H_3 \\ | \\ C\equiv H_3 \end{array}$$

oder

$$\begin{array}{l} C-H \\ ||| \\ C-H \end{array} + 2\,Cl_2 = \begin{array}{l} C\begin{smallmatrix} / H \\ \backslash Cl_2 \end{smallmatrix} \\ | \\ C\begin{smallmatrix} / Cl_2 \\ \backslash H. \end{smallmatrix} \end{array}$$

Die Kohlenwasserstoffe.

Sie sind die einfachsten organischen Verbindungen und bestehen nur aus Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen. Ihrem chemischen Verhalten nach sind sie *neutrale* Körper, d. h. sie haben weder basische noch saure Eigenschaften. Man pflegt sie einzutheilen in *gesättigte* und *ungesättigte* Kohlenwasserstoffe.

Gesättigte Kohlenwasserstoffe.

Mit diesem Namen bezeichnet man eine grosse Reihe von Kohlenwasserstoffen, welche das mit einander gemeinsam haben, dass sämmtliche ihrer C-Atome unter einander mit nur je einer Affinität verbunden sind; die übrigen Valenzen sind mit Wasserstoff besetzt. Sie sind also nach unserer heutigen Auffassung nicht im Stande, noch mehr Wasserstoff aufzunehmen, sie sind gesättigt, sie haben die Grenze der Sättigung erreicht. Aus diesen Gründen ist ihnen der Name gesättigte Kohlenwasserstoffe oder Grenzkohlenwasserstoffe zuertheilt worden. Sie heissen ausserdem noch Paraffine (von *parum affinis*, d. i. zu wenig verwandt), weil sie nicht im Stande sind, sich mit Schwefelsäure oder Salpetersäure zu verbinden oder, mit anderen Worten, weil sie von diesen Reagentien nicht angegriffen werden.

Der einfachste Kohlenwasserstoff wird derjenige sein, welcher nur ein C-Atom besitzt; derselbe wird unzweifelhaft die Formel CH_4 und die Constitution

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ H-C-H \\ | \\ H \end{array}$$

haben. Der nächstfolgende mit zwei C-Atomen wird, wie schon vorher bemerkt wurde, die Zusammensetzung



$$H_3\equiv C-C\equiv H_3$$

haben. Er besteht aus zwei gleichen Gruppen, aus zwei CH_3-Gruppen. Eine chemische Verbindung von der Formel CH_3 können wir uns nicht als existenzfähig denken, weil eine der dem Kohlenstoff zukommenden vier Affinitäten nicht besetzt ist, sie hat noch eine freie Affinität. Wir können uns aber vorstellen, dass wie es hier geschehen ist, zwei solcher Gruppen (Reste) sich mit ihren freien Affinitäten zusammenlegen und nun eine nach chemischen Begriffen mögliche Verbindung ergeben.



$$CH_3- + -CH_3 = CH_3-CH_3.$$

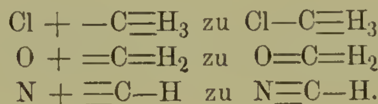
Die Gruppe CH_3 ist, wie man auf den ersten Blick sieht, ein Rest des Kohlenwasserstoffs CH_4, des Methans. Es ist der Kohlenwasserstoff CH_4, dem zu seiner Existenzfähigkeit ein H-Atom fehlt. Solche Atomgruppen oder Reste, welche in freiem Zustande nicht existiren können, welche wir aber aus Verbindungen theoretisch aussondern, oder in welche wir Verbindungen theoretisch zergliedern können, heissen Radicale. Man hat den letzteren, da sie sehr häufig wiederkehrende Begriffe sind, Namen gegeben, die den Zusammenhang mit den Verbindungen, von denen sie sich ableiten, sehr gut veranschaulichen.

Kohlenwasserstoff.		Radical.	
Methan	CH_4	Methyl	$-CH_3$
Aethan	C_2H_6	Aethyl	$-C_2H_5$
Propan	C_3H_8	Propyl	$-C_3H_7$
Butan	C_4H_{10}	Butyl	$-C_4H_9$
Pentan	C_5H_{12}	Pentyl	$-C_5H_{11}$
Hexan	C_6H_{14}	Hexyl	$-C_6H_{13}$.

Die Radicale sind einwerthig, wenn sie nur eine freie Affinität besitzen, z. B. $-CH_3$; — zweiwerthig, wenn deren zwei vorhanden sind, z. B. $=C=H_2$; — dreiwerthig, wenn sie drei freie Affinitäten besitzen, z. B. $\equiv C-H$.

Es ist für den Anfänger nicht ganz leicht, sich in diese imaginären Verhältnisse hineinzudenken, er muss sich indessen bemühen, sich möglichste Klarheit darüber zu verschaffen, da hiervon ungemein viel abhängt.

Wir pflegen mit den Radicalen wie mit Elementaratomen zu rechnen, und es verhalten sich dabei die einwerthigen Radicale wie einwerthige Elementaratome, die zweiwerthigen wie zweiwerthige Elementaratome, die dreiwerthigen wie dreiwerthige Elementaratome. — Es verbinden sich z. B.



$$Cl + -C\equiv H_3 \text{ zu } Cl-C\equiv H_3$$
$$O + =C=H_2 \text{ zu } O=C=H_2$$
$$N + \equiv C-H \text{ zu } N\equiv C-H.$$

Von besonderem Werth aber erweist sich das Rechnen mit Radicalen bei der Entwickelung der organischen Verbindungen, weil dadurch die Möglichkeit geboten wird, complicirte Körper von einfacheren auf verständliche Weise abzuleiten.

Beispielsweise können wir uns den Kohlenwasserstoff C_2H_6 dadurch entstanden denken, dass zwei C-Atome sich mit je einer Bindung an einander legen



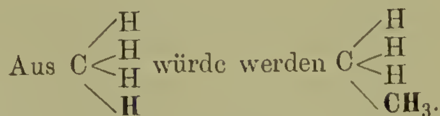
$$\equiv C-C\equiv$$

und dass die übrig bleibenden sechs Affinitäten durch sechs H-Atome gesättigt werden



$$H_3\equiv C-C\equiv H_3.$$

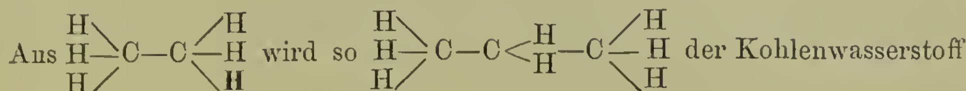
Wir können aber dieselbe Verbindung von dem einfacheren Kohlenwasserstoff CH_4, dem Methan, in der Weise ableiten, dass wir annehmen, im Methan CH_4 sei ein H-Atom durch den einwerthigen Rest-CH_3 ersetzt worden.



Aus $C\begin{matrix}/H \\ <^H_H \\ \backslash H\end{matrix}$ würde werden $C\begin{matrix}/H \\ <^H_H \\ \backslash CH_3.\end{matrix}$

Und zwar verhalten sich bei diesem Vorgange der Ersetzung eines H-Atomes durch das Radical $-CH_3$ (bei dieser „Substitution") alle vier H-Atome des Methans gleich; welches der vier Atome wir auch durch die $-CH_3$-Gruppe substituiren, stets resultirt der Körper CH_3-CH_3, das Aethan.

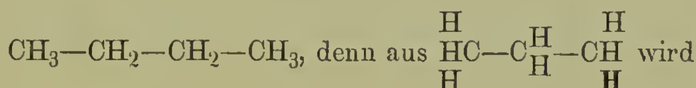
Den nächsthöheren Kohlenwasserstoff, den mit drei Kohlenstoffatomen, können wir in gleicher Weise vom Aethan C_2H_6 dadurch ableiten, dass wir annehmen, im Aethan sei ein H-Atom durch die einwerthige Gruppe $-CH_3$ ersetzt.

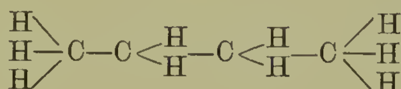


C_3H_8, das Propan. Und auch hier ist es, wie eine kurze Betrachtung erweist, gleichgültig, welches der sechs H-Atome durch das Radical $-CH_3$ substituirt wird; in jedem Fall resultirt der Körper $CH_3-CH_2-CH_3$.

Anders liegen die Verhältnisse, wenn wir uns aus diesem Kohlenwasserstoff den nächst höheren, vier C-Atome enthaltenden ableiten wollen. Das Propan $CH_3-CH_2-CH_3$ enthält zwei CH_3-Gruppen und eine CH_2-Gruppe. Es fragt sich nun, zu welchen Resultaten werden wir gelangen, je nachdem wir die Substitution durch die CH_3-Gruppe in einer der CH_3-Gruppen oder in der CH_2-Gruppe vornehmen?

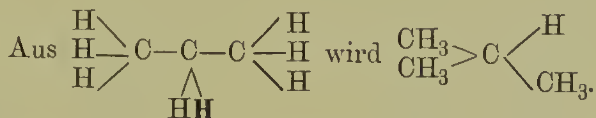
Substituiren wir ein H-Atom einer CH_3-Gruppe durch den Rest CH_3, so erhalten wir die Verbindung





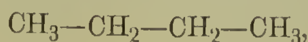
und zwar ist es gleichgültig, in welcher der beiden CH_3-Gruppen die Substituirung erfolgt, in beiden Fällen resultirt die Verbindung obiger Zusammensetzung.

Nehmen wir dagegen die Ersetzung eines H-Atoms durch das Radical CH_3 in der vorhandenen $=CH_2$-Gruppe vor, so entsteht ein Körper folgender Zusammensetzung:

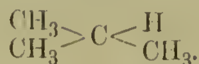


Beide Verbindungen haben die Zusammensetzung C_4H_{10}, sie unterscheiden sich jedoch von einander durch die Art, in welcher die einzelnen Kohlenstoffatome unter einander verknüpft sind. Solche Körper, welche bei gleicher empirischer Zusammensetzung eine verschiedenartige Lagerung (Structur) der Atome im Molekül besitzen, nennt man isomer. Es existiren also von dem Kohlenwasserstoff C_4H_{10}, dem Butan, zwei isomere Modificationen.

Es haben sich nun die Chemiker dahin geeinigt, solche Verbindungen, deren Kohlenstoffatome gradlinig angeordnet, als normale, z. B.

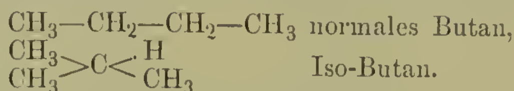


diejenigen, deren Kohlenstoffatome verzweigte Linien bilden, als Iso-Verbindungen zu bezeichnen, z. B.



$$\frac{CH_3}{CH_3}>C<\frac{H}{CH_3}.$$

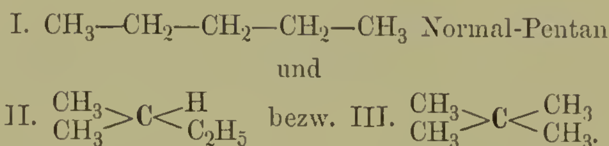
Es sind daher die beiden Butane in folgender Weise zu unterscheiden:



$CH_3—CH_2—CH_2—CH_3$ normales Butan,

$\frac{CH_3}{CH_3}>C<\frac{H}{CH_3}$ Iso-Butan.

Bei noch höheren Kohlenwasserstoffen vermehrt sich die Anzahl der Isomerien ausserordentlich schnell. Beim Pentan C_5H_{12} sind drei Isomere möglich, nämlich:



I. $CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3$ Normal-Pentan

und

II. $\frac{CH_3}{CH_3}>C<\frac{H}{C_2H_5}$ bezw. III. $\frac{CH_3}{CH_3}>C<\frac{CH_3}{CH_3}$.

Um nun mehrere Isoverbindungen von einander unterscheiden zu können, ist man übereingekommen, dieselben nach ihrer Entstehung aus dem Methan zu benennen. Der als Nr. II bezeichnete Körper kann aufgefasst werden als Methan, in welchem zwei H-Atome durch zwei CH_3-Reste und ein H-Atom durch einen C_2H_5-Rest ersetzt wurden, er wird daher als Dimethyl-äthylmethan bezeichnet. Die als Nr. III angeführte Verbindung heisst Tetramethylmethan, weil man sie als Methan betrachten kann, in welches an Stelle aller vier H-Atome vier CH_3-Gruppen eingeführt sind. Bei Bildung der Namen gilt es als Norm, die kohlenstoffärmeren Radicale stets voranzusetzen. Man sagt daher Dimethyl-äthylmethan und nicht Aethyl-dimethylmethan. — Bei noch höheren Kohlenwasserstoffen wird die Zahl der möglichen Isomerien immer grösser, sie ist mathematisch zu berechnen und steigt schliesslich zu riesiger Höhe. Das Hexan C_6H_{14} kann beispielsweise in 5, das Heptan C_7H_{16} in 9 verschiedenen Modificationen existiren.

Betrachten wir die empirischen Formeln der bisher entwickelten Kohlenwasserstoffe,

Methan	CH_4	Pentan	C_5H_{12}
Aethan	C_2H_6	Hexan	C_6H_{14}
Propan	C_3H_8	Heptan	C_7H_{16}
Butan	C_4H_{10}		—

so bemerken wir, dass dieselben eine einfache Beziehung zu einander haben; es unterscheiden sich nämlich zwei aufeinanderfolgende Glieder von einander stets durch eine Differenz von + bezw. — CH_2. Dass dies der Fall sein muss ist leicht erklärlich, denn wir sehen ja, dass sie aus einander entstanden sind durch Ersetzung eines H-Atoms durch die Gruppe CH_3. Indem nun jedesmal ein H-Atom wegfällt, dafür aber die Gruppe CH_3 hinzukommt, entsteht eine Differenz von + CH_2. Solche Körper, welche sich in ihrer Zusammensetzung durch eine regelmässig wiederkehrende, bestimmte Differenz (hier CH_2) unterscheiden, nennt man homologe und eine ganze Reihe solcher Körper eine

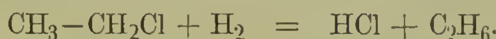
homologe Reihe. — Diese Regelmässigkeit hat es ermöglicht, die empirische Zusammensetzung der Glieder dieser Reihe durch eine mathematische Formel auszudrücken, nämlich C_nH_{2n+2}. Kennt man also die Anzahl der Kohlenstoffatome, so kann man mit Leichtigkeit nach dieser Formel die Zusammensetzung eines Kohlenwasserstoffes dieser Reihe finden. Ein Kohlenwasserstoff mit 10 C-Atomen wird also die Formel $C_{10}H_{2 mal 10+2}$ d. h. $C_{10}H_{22}$ haben

---

CH_4	Methan	C_7H_{16}	Heptan
C_2H_6	Aethan	C_8H_{18}	Octan
C_3H_8	Propan	C_9H_{20}	Nonan
C_4H_{10}	Butan	$C_{10}H_{22}$	Decan
C_5H_{12}	Pentan	$C_{12}H_{26}$	Dodecan
C_6H_{14}	Hexan	$C_{16}H_{34}$	Hekdecan.

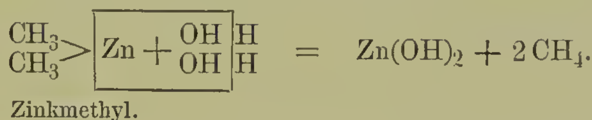
Allgemeine Bildungsweisen der Grenzkohlenwasserstoffe.

1) Durch Reduction der auf anderem Wege leicht zu erhaltenden Chloride der Grenzkohlenwasserstoffe mit nascirendem Wasserstoff.



$$CH_3-CH_2Cl + H_2 = HCl + C_2H_6.$$

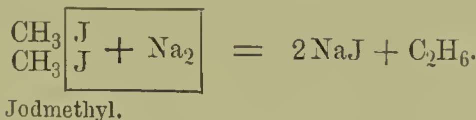
2) Durch Zersetzung der zinkorganischen Verbindungen mit Wasser.



$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!\boxed{Zn + \begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}}\begin{matrix}H\\H\end{matrix} = Zn(OH)_2 + 2\,CH_4.$$

Zinkmethyl.

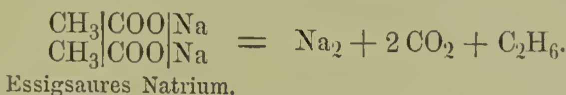
3) Aus den Jodsubstitutionsproducten der Grenzkohlenwasserstoffe mittels metall. Natrium. Hierbei entstehen Kohlenwasserstoffe mit höherem Kohlenstoffgehalt.



$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\boxed{\begin{matrix}J\\J\end{matrix} + Na_2} = 2\,NaJ + C_2H_6.$$

Jodmethyl.

4) Durch Elektrolyse der Salze der Fettsäuren.



$$\begin{matrix}CH_3|COO|Na\\CH_3|COO|Na\end{matrix} = Na_2 + 2\,CO_2 + C_2H_6.$$

Essigsaures Natrium.

Methan, CH_4, bildet sich bei der Verwesung vieler organischer Substanzen und entsteht daher bisweilen in Sümpfen (Sumpfgas) und in Kohlenbergwerken (Grubengas), woselbst es die Entstehung der sog. schlagenden Wetter veranlassen kann. Es bildet sich ferner bei der trocknen Destillation vieler organischer Körper, z. B. der natürlichen Kohlearten (Steinkohle, Braunkohle, Torf)

und ist deshalb ein nie fehlender Bestandtheil — bis zu 40 Volumprocent — des Leuchtgases. An einigen Punkten der Erde, so bei Baku am Caspischen Meere, entströmt es in fast reinem Zustande und in grossen Mengen dem Erdboden.

Dargestellt wird es durch Erhitzen eines Gemenges von 2 Th. wasserfreiem essigsaurem Natrium mit 5 Th. Natronkalk.



$$\begin{array}{l|l} CH_3 & COONa \\ +H & ONa \end{array} = CH_4 + CO_3Na_2.$$

Das Methan ist ein farbloses und geruchloses Gas, welches durch Druck und Kälte zu einer Flüssigkeit verdichtet werden kann. Früher wurde es zu den permanenten Gasen gerechnet. In Wasser und Alkohol ist es nur wenig löslich. Entzündet verbrennt es mit kaum leuchtender Flamme zu Wasser und Kohlensäure-Anhydrid. Mit Luft giebt es sehr explosive Gemenge. (Schlagende Wetter.)

Aethan, C_2H_6, ist im rohen Petroleum gelöst und ausserdem im Leuchtgase enthalten. Es kann nach einer der angegebenen Bildungsweisen erhalten werden. Dargestellt wird es durch Erhitzen von Baryumsuperoxyd mit Essigsäure-Anhydrid



$$BaO_2 + 2(C_2H_3O)_2O = 2CO_2 + Ba(C_2H_3O_2)_2 + C_2H_6.$$

Aethan ist ein farbloses brennbares Gas, das in Wasser fast unlöslich ist; Alkohol löst etwa 1,5 Volume.

Propan, C_3H_8, ist im rohen Petroleum enthalten und wird am einfachsten durch Reduction von Propyljodid C_3H_7J mit nascirendem Wasserstoff erhalten. Es ist ein farbloses brennbares Gas, das bei -20^0 flüssig wird. Alkohol löst 6 Volume.

Butan, C_4H_{10}, existirt in zwei isomeren Modificationen, als normales und als Iso-Butan. Das normale Butan ist unter 0^0 eine Flüssigkeit und siedet bei $+1^0$. Das Isobutan wird erst bei -17^0 flüssig. Die höheren Glieder dieser Reihe haben, soweit es sich um dieselben als chemisch reine, isolirte Verbindungen handelt, practisches Interesse für uns nicht; sie sind auch nur zum Theil wirklich dargestellt worden.

Ihren physikalischen Eigenschaften nach sind die niederen Kohlenwasserstoffe vom Methan bis zum Butan incl. Gase; die

mittleren, vom Pentan bis zum Pentadecan incl. Flüssigkeiten, die höheren feste Körper. Alle Kohlenwasserstoffe dieser Reihe bilden sich bei der trocknen Destillation der Brennstoffe, die mittleren und höheren namentlich bei derjenigen der Braunkohle und des Torfes. Fertig gebildet finden sie sich in dem natürlich vorkommenden Petroleum; dasselbe ist ein Gemisch von allen möglichen Kohlenwasserstoffen dieser Reihe; doch ist es bisher noch nicht gelungen, die einzelnen Glieder zu isoliren.

Petroleum ist ein Zersetzungsproduct untergegangener Vegetationen und entströmt an einigen Orten dem Erdboden freiwillig, in manchen Fällen muss es erbohrt und durch Pumpwerke gehoben werden. Fundstätten sind Pennsylvanien, Virginien, die Gegenden am Caspischen Meere (Baku), Galizien, Italien, Ungarn; in Deutschland Oelheim in Hannover. Durch freiwillige Verdunstung des Petroleums entsteht das dem Paraffin ähnliche Ozokerit (Fundort besonders Galizien), welches als werthvolles Material zur Kerzen- und Wachsstockfabrikation dient. Das dem Erdboden entnommene rohe Petroleum (Naphta) ist zu seiner Hauptverwendung, d. h. zu Leuchtzwecken, nicht ohne Weiteres brauchbar, da es zu viele niedrig siedende, leicht entzündliche Bestandtheile enthält, die seinen Gebrauch sehr gefährlich machen würden. Um es von diesen zu befreien, wird es einer fractionirten Destillation unterworfen. Die bei verschiedenen Temperaturen übergehenden Antheile kommen unter verschiedenen Namen in den Handel und werden nach ihren differenten Eigenschaften zu sehr verschiedenen Zwecken benutzt.

Bei der Destillation erhält man, nachdem die niederen Kohlenwasserstoffe bis zum Butan C_4H_{10} gasförmig entwichen sind — dieselben werden als Leucht- oder Heizgas verwendet — zwischen 60—80° eine farblose, *Petroleumäther* genannte Flüssigkeit von 0,65 spec. Gew., weiterhin gewinnt man zwischen 80—100° eine gleichfalls farblose, *Petroleumbenzin* genannte Flüssigkeit, die in weniger reinem Zustande den Namen Ligroïn führt. Die zwischen 120 und 160° übergehenden Antheile finden unter dem Namen *künstliches Terpentinöl* namentlich in Wachstuchfabriken als Verdünnungsmittel des Firnisses Anwendung. Zwischen 160—300° geht eine hellgelb gefärbte, bläulich schillernde Flüssigkeit über vom spec. Gew. 0,8. Dieselbe ist der unter dem Namen *raffinirtes Petroleum* bekannte Leuchtstoff. Bei weiterer Destillation werden zwischen 330—390° *Paraffinöle* aufgefangen, die entweder in rohem Zustande unter dem Namen Vulkanöl oder Mineralöl als Schmiermaterial dienen oder nach mehrfacher Reinigung als *Paraffin. liquidum* und *solidum* in den Handel gebracht werden. Im Rückstand bleibt eine schmierige Masse, welche gereinigt unter dem Namen Vaseline Verwendung findet.

Die Destillation der Braunkohlen und des Torfes und des bituminösen Schiefers bietet im Allgemeinen die nämlichen, eben unter Petroleum beschriebenen Verhältnisse. Indessen enthalten die daraus dargestellten flüssigen Producte stets organische Schwefelverbindungen — aus den betreffenden Ausgangsmaterialien, Braunkohle, Torf, bitum. Schiefer herrührend — welche schwierig zu entfernen sind und den Präparaten einen unangenehmen senf-

artigen Geruch verleihen. Die festen Paraffinsorten dagegen werden gegenwärtig in grossem Maassstabe und in grosser Reinheit fast ausschliesslich aus den Destillationsproducten der Braunkohle und des Torfes gewonnen.

Benzinum Petrolei. Unter diesem Namen hat das Arzneibuch ein zwischen 55—75 ° siedendes Gemisch von Kohlenwasserstoffen dieser Reihe recipirt. Es wird bei der fractionirten Destillation des Petroleums gewonnen und bildet eine farblose, leicht bewegliche, leicht flüchtige und leicht entzündliche Flüssigkeit von 0,640—0,670 spec. Gewicht. Der Geruch soll entfernt an Petroleum erinnern, aber keineswegs unangenehm, senfartig oder theerartig sein, widrigenfalls ein aus Braunkohlen dargestelltes Präparat vorliegen könnte.

Prüfung. Werden 2 Th. Benzin in eine erkaltete Mischung von 1 Th. conc. Schwefelsäure und 4 Th. rauchender Salpetersäure eingetragen, so darf nach dem Umschütteln weder Braunfärbung (organische Substanzen, die nicht Kohlenwasserstoffe dieser Reihe, also parum affinis sind), noch ein Geruch nach Bittermandelöl auftreten. Die letztere Prüfung bezieht sich auf eine Verunreinigung, bezw. Verwechselung mit sog. Steinkohlenbenzol C_6H_6, welches durch die angewendete Salpetersäure in das nach Bittermandelöl riechende Nitrobenzol oder Mirbanöl $C_6H_5NO_2$ umgewandelt werden würde.

Petroleumbenzin dient medicinisch zur Erzeugung localer Anästhesie durch Erregung von Verdunstungskälte, ferner zu Einreibungen bei rheumatischen Leiden. Man beachte stets den Umstand, dass Benzin eminent leicht entzündlich ist und dass seine Dämpfe, mit Luft gemischt, ungemein heftig explodiren.

Paraffinum liquidum wird aus den zwischen 330—390 ° übergehenden Destillationsantheilen des Petroleums gewonnen. Dieselben werden wiederholt mit conc. Schwefelsäure behandelt, um alle organischen Substanzen, die nicht Glieder dieser Reihe sind, hinwegzuschaffen. Hierauf beseitigt man die Schwefelsäure durch Waschen mit dünner Sodalösung, entfärbt das Product mit Thierkohle, lässt die festen Paraffine durch Ausfrieren sich abscheiden und unterwirft die flüssigen Antheile einer fractionirten Destillation. Die von 360 ° ab übergehenden Antheile werden aufgefangen und bilden das Paraffinum liquidum. Es ist eine ölartige, klare farblose Flüssigkeit von mindestens 0,880 spec. Gewicht, welche bei 360 ° noch nicht zum Sieden gelangt.

Prüfung. Das Paraffinum liquidum darf keine riechenden und fluorescirenden Bestandtheile enthalten. Spec. Gewicht und Siedepunkt dürfen nicht unter die vorgeschriebenen Zahlen sinken.

Wird es, mit conc. Schwefelsäure gemischt, unter öfterem Zusammenschütteln 10 Minuten lang der Wasserbadwärme ausgesetzt, so darf nur geringe Braunfärbung der Säure eintreten, widrigenfalls organische Substanzen, die nicht Kohlenwasserstoffe dieser Reihe sind, anwesend sind. — Weingeist, der mit dem Paraffinöl gekocht wurde, darf blaues Lackmuspapier nicht röthen. (Schwefelsäure, aber auch organische Säuren, z. B. Oelsäure.)

Paraffinum solidum. Durch Abkühlen der bei der Braunkohlendestillation erhaltenen hochsiedenden Fractionen scheidet sich ein krystallinischer Körper,

das feste Paraffin, ab. Das erhaltene Rohproduct wird durch abwechselnde Behandlung mit Schwefelsäure und Alkalien gereinigt, hierauf in möglichst wenig Benzin gelöst und die Lösung abgekühlt. Die sich abscheidenden krystallinischen Antheile werden durch Centrifugiren oder Pressen von den flüssigeren getrennt und das Verfahren so oft wiederholt, bis der verlangte Schmelzpunkt 74°—80° erreicht ist. Niedriger schmelzendes Paraffin ist zu verwerfen, weil das damit dargestellte Ung. Paraffini bei Sommertemperatur halb flüssig wird.

Die Prüfung auf Reinheit geschieht, wie unter Paraffin. liquidum angegeben. Da beide Paraffinsorten als Salbengrundlage verbraucht werden, ist ihre Reinheit von erheblicher Wichtigkeit, weil unreine Paraffine reizend auf die Haut etc. einwirken.

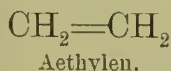
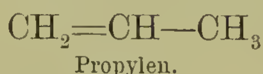
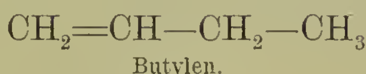
Das natürlich vorkommende *Ozokerit*, Erdwachs, ist fast reines Paraffin. In gereinigtem und gebleichtem Zustande führt es den Namen Ceresin.

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

a) Solche mit doppelter Bindung. C_nH_{2n}.

C_2H_4	Aethylen	C_5H_{10}	Amylen
C_3H_6	Propylen	C_6H_{12}	Hexylen
C_4H_8	Butylen	C_7H_{14}	Heptylen.

Die Kohlenwasserstoffe dieser Reihe characterisiren sich dadurch, dass sie ein Kohlenstoffatompaar in doppelter Bindung enthalten. Sie unterscheiden sich daher von den gesättigten Kohlenwasserstoffen durch einen Mindergehalt von 2H. Ihre allgemeine Formel ist demnach C_nH_{2n}. Ihre Constitution ist aus dem Gesagten leicht abzuleiten:

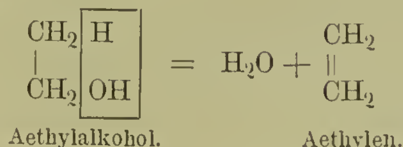




$$CH_2{=}CH_2 \qquad CH_2{=}CH{-}CH_3 \qquad CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3$$

Aethylen. Propylen. Butylen.

Allgemeine Bildungsweisen.

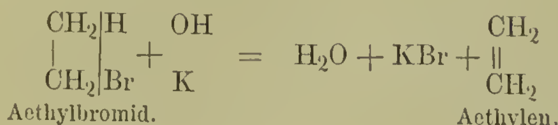
1) Durch Destillation der einwerthigen Alkohole mit wasserentziehenden Mitteln, z. B. Schwefelsäure, Chlorzink.



$$\begin{array}{l|l|} CH_2 & H \\ | & \\ CH_2 & OH \end{array} = H_2O + \begin{array}{c} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{array}$$

Aethylalkohol. Aethylen.

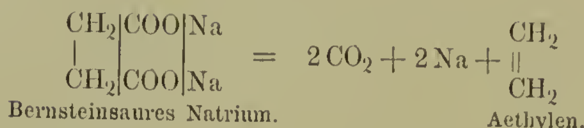
2) Durch Erhitzen der Monohalogenderivate der gesättigten Kohlenwasserstoffe mit alkoholischer Kali- oder Natronlauge.



$$\begin{array}{l|l} CH_2 & H \\ | & \\ CH_2 & Br \end{array} + \begin{array}{c} OH \\ \\ K \end{array} = H_2O + KBr + \begin{array}{c} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{array}$$

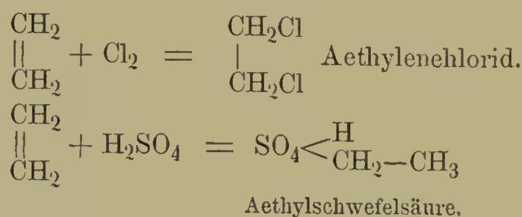
Aethylbromid. Aethylen.

3) Durch Elektrolyse der Salze der zweibasischen Säuren.



Bernsteinsaures Natrium. Aethylen.

Ihren physikalischen Eigenschaften nach sind die Glieder dieser Reihe den Grenzkohlenwasserstoffen sehr ähnlich. Die niederen sind condensirbare Gase, die mittleren Flüssigkeiten, die höheren — von $C_{16}H_{32}$ ab — feste Körper. — Chemisch sind sie dadurch characterisirt, dass sie, unter Uebergang der doppelten Bindungen in einfache, direct zwei einwerthige Atome oder Reste zu binden (addiren) vermögen. Sie verbinden sich beispielsweise direct mit Chlor, Brom, Jod, auch mit Schwefelsäure:



Aethylenchlorid.

Aethylschwefelsäure.

Da die Additionsproducte mit Cl, Br, Jod ölartige Flüssigkeiten sind, so hat die ganze Reihe aus diesem Grunde auch den Namen der Olefine, d. i. Oelerzeuger bekommen; das Aethylen C_2H_4 trägt den Namen ölbildendes Gas.

In gleicher Weise verbinden sich die Olefine mit HCl, HBr und HJ und geben so die Monohalogenderivate der gesättigten Kohlenwasserstoffe



Monochloräthan.

Aethylen, C_2H_4, ölbildendes Gas, *Aethylenum,* entsteht bei der Destillation vieler organischer Substanzen, ist z. B. ein normaler Bestandtheil des Leuchtgases. Practisch wird es durch Erhitzen von Aethylalkohol (Spiritus Vini) mit conc. Schwefelsäure erhalten.

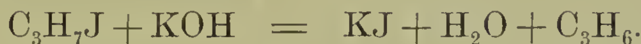
Man mischt in einem geräumigen Kolben 1 Vol. Alkohol von 80 % mit 3 Vol. conc. Schwefelsäure, lässt einige Zeit stehen, giebt so viel trockenen, gereinigten Sand hinzu, dass ein dünner Brei entsteht (um das Schäumen zu vermeiden) und erhitzt im Sandbade. Das entweichende Gas wird erst durch Kalilauge, dann durch Schwefelsäure gewaschen.

Das Aethylen ist ein farbloses Gas von unangenehm süsslichem Geruch. Durch Druck und Kälte kann es verflüssigt werden. Entzündet verbrennt es mit leuchtender Flamme.

Mit Chlor, Brom und Jod verbindet es sich direct zu Aethylenchlorid, — Bromid, — Jodid, mit Schwefelsäure vereinigt es sich zu Aethylschwefelsäure



Propylen, C_3H_6, oder $CH_2{=}CH{-}CH_3$, ist gleichfalls im Leuchtgas enthalten und wird durch Erwärmen von Propyljodid mit alkohol. Kali gewonnen.



Es ist ein Gas von ähnlichen Eigenschaften wie Aethylen.

Medicinische Verwendung finden die Kohlenwasserstoffe dieser Reihe nicht. Das Aethylen ist als Ausgangsmaterial zur Darstellung der als Anaesthetica benützten Verbindungen: Aethylenchlorid und Aethylenbromid von Wichtigkeit.

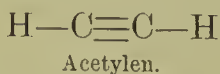
Schwefelhaltige Derivate ungesättigter Kohlenwasserstoffe dieser und der folgenden Reihe sind im *Ichthyol* und im *Thiol* enthalten.

Die übrigen Glieder dieser Reihe bieten uns practisches Interesse nicht, es genügt, auf ihre Existenz hingewiesen zu haben.

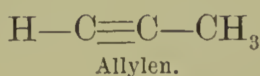
b) Ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit dreifacher Bindung. C_nH_{2n-2}.

C_2H_2	Acetylen	C_5H_8	Valerylen
C_3H_4	Allylen	C_6H_{10}	Hexoylen
C_4H_6	Crotonylen		—

Die Glieder dieser Reihe characterisiren sich dadurch, dass in ihnen ein Kohlenstoffatompaar in dreifacher Bindung enthalten ist. Ihre allgemeine Formel ist daher C_nH_{2n-2}



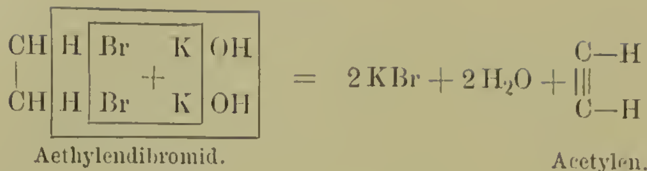
Acetylen.



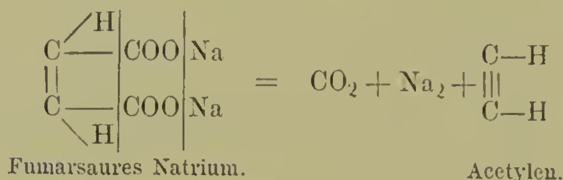
Allylen.

Allgemeine Bildungsweisen.

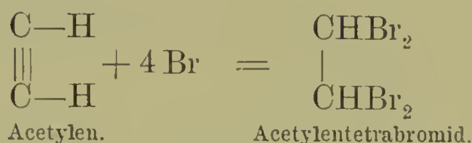
1) Aus den Halogenadditionsproducten der Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe (Olefine) durch Einwirkung von alkoholischem Kali.



2) Durch Elektrolyse der Salze ungesättigter Säuren, z. B.



Der ungesättigte Character dieser Verbindungen prägt sich darin aus, dass dieselben im Stande sind, unter Uebergang der dreifachen Bindungen in einfache, noch vier einwerthige Elementaratome zu binden, z. B.

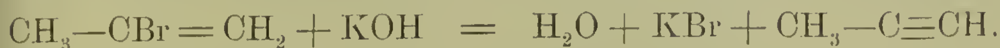


Besonders characteristisch ist ferner ihre Eigenschaft, beim Durchleiten durch ammoniakalische Silber- oder Kupferoxydullösung feste Niederschläge zu geben, aus denen durch Erhitzen mit Salzsäure die Acetylene wieder in Freiheit gesetzt werden.

Von Wichtigkeit für uns sind nur die beiden ersten Glieder, das Acetylen und Allylen.

Acetylen, C_2H_2 oder $CH \equiv CH$, entsteht beim Durchleiten vieler organischer Verbindungen in Dampfform (Methan, Alkohol, Aether) durch glühende Röhren. Es ist im Leuchtgas enthalten und bildet sich aus diesem beim sog. Zurückschlagen der Flammen der sog. Bunsen'schen Brenner. Es ist ein farbloses Gas von unangenehm süsslichem Geruch und giftigen Eigenschaften. Eingeathmet erzeugt es Kopfschmerz und Schwindel. Mit Chlor, Brom, Jod verbindet es sich direct zu $C_2H_2Cl_4$, $C_2H_2Br_4$, $C_2H_2J_4$. Durch nascirenden Wasserstoff wird es in Aethylen und Aethan übergeführt. — Es wurde von *Berthelot* durch directe Vereinigung von Kohlenstoff und Wasserstoff mittelst des elektrischen Funkens erhalten und ist der einzige Kohlenwasserstoff, der bisher aus seinen elementaren Bestandtheilen (C und H) dargestellt worden ist.

Allylen, C_3H_4 oder $CH{\equiv}C{-}CH_3$, entsteht durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Monobrompropylen



$$CH_3{-}CBr{=}CH_2 + KOH \quad = \quad H_2O + KBr + CH_3{-}C{\equiv}CH.$$

Es ist ein dem Acetylen sehr ähnliches Gas.

Die übrigen Glieder dieser Reihe haben für uns keine practische Wichtigkeit.

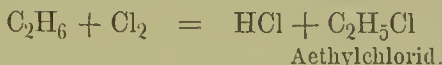
Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe.

Werden die Wasserstoffatome der Kohlenwasserstoffe durch Halogene ersetzt, so entstehen die Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe. Und zwar kann die Ersetzung der H-Atome durch Halogenatome schrittweise vor sich gehen, d. h. die H-Atome können theilweise, aber auch vollständig durch Halogene vertreten werden, z. B. CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4.

I. Chlorderivate.

Allgemeine Bildungsweisen.

1) Durch directe Einwirkung von Chlor auf die gesättigten Kohlenwasserstoffe, z. B.



$$C_2H_6 + Cl_2 \quad = \quad HCl + C_2H_5Cl$$

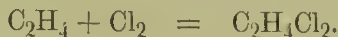
Aethylchlorid.

2) Durch Addition von Chlorwasserstoffsäure zu den ungesättigten Kohlenwasserstoffen, z. B.



$$C_2H_4 + HCl \quad = \quad C_2H_5Cl.$$

3) Durch Addition von Chlor zu den ungesättigten Kohlenwasserstoffen, z. B.



$$C_2H_4 + Cl_2 \quad = \quad C_2H_4Cl_2.$$

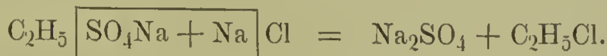
(Hier entstehen Di-substitutionsproducte.)

4) Durch Behandlung von Alkoholen mit Chlorwasserstoffsäure.



$$C_2H_5\boxed{OH + H}Cl \quad = \quad H_2O + C_2H_5Cl.$$

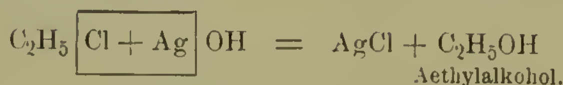
5) Durch Destillation ätherschwefelsaurer Salze mit Chloriden, z. B.



$$C_2H_5\boxed{SO_4Na + Na}Cl \quad = \quad Na_2SO_4 + C_2H_5Cl.$$

Die Halogensubstitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe sind zum Theil ätherisch riechende Flüssigkeiten, zum Theil auch feste Körper. Die Halogene lassen sich in ihnen ohne Zerstörung des Moleküls in der Regel nicht nachweisen. Durch nascirenden Wasserstoff werden sie sämmtlich in gesättigte

Kohlenwasserstoffe übergeführt. Durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd [1]) oder Kalihydrat entstehen Alkohole, z. B.:



$$C_2H_5\boxed{Cl + Ag}OH = AgCl + C_2H_5OH$$

Aethylalkohol.

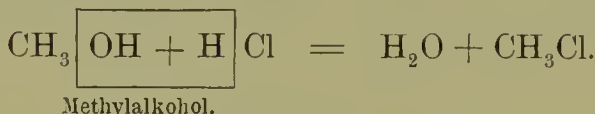


$$C_3H_7\boxed{Cl + K}OH = KCl + C_3H_7OH$$

Propylalkohol.

Es sind durchweg brennbare Substanzen, die mit grüngesäumter Flamme brennen.

Monochlormethan, CH_3Cl, Methylchlorid, Chlormethyl, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Methan. Dargestellt wird es durch Einwirkung von Salzsäure auf Methylalkohol.



$$CH_3\boxed{OH + H}Cl = H_2O + CH_3Cl.$$

Methylalkohol.

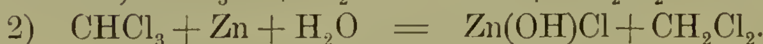
Es ist ein farbloses, süsslich riechendes Gas, welches durch Kälte und Druck zu einer Flüssigkeit sich verdichten lässt, die bei — 22^0 siedet. Es findet ausgedehnte Verwendung in der Theerfarben-Industrie, in der Medicin als Zerstäubungs-Anästheticum.

Wegen der hohen Dampftension kann die Abgabe des Chlormethyls nur in druckfesten Gefässen (sog. Bomben) aus Metall erfolgen.

Dichlormethan, CH_2Cl_2, Methylenchlorid, entsteht 1) durch Einwirkung von Chlor auf Monochlormethan, oder 2) durch Reduktion von Chloroform mittels Zink.



$$1)\quad CH_3Cl + Cl_2 = HCl + CH_2Cl_2.$$



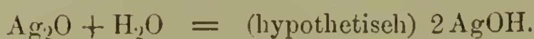
$$2)\quad CHCl_3 + Zn + H_2O = Zn(OH)Cl + CH_2Cl_2.$$

Es ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 40^0 siedet. Ist als Ersatz des Chloroforms zur Narcose empfohlen worden, hat vor diesem aber keine Vorzüge.

Trichlormethan, $CHCl_3$, *Chloroform*, wurde 1831 von *Liebig* bei der Zersetzung von Chloral mit Kalilauge entdeckt und fast

---

[1]) Im feuchten Silberoxyd nimmt man die Existenz des in reinem Zustande noch nicht dargestellten Silberhydroxydes an.



$$Ag_2O + H_2O = \text{(hypothetisch) } 2\,AgOH.$$

zu gleicher Zeit von *Soubeiron* durch Destillation von Chlorkalklösung mit Alkohol erhalten. Die anästhesirende Wirkung desselben wurde 1847 von *Simpson* zuerst beobachtet.

Man kann das Chloroform erhalten durch Einwirkung von Chlor auf Dichlormethan

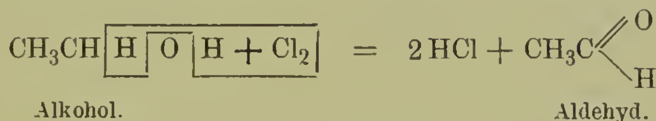


$$CH_2Cl_2 + Cl_2 = HCl + CHCl_3.$$

Practisch dargestellt wird es gewöhnlich durch Einwirkung von Chlorkalk auf verdünnten Alkohol.

Darstellung. Ein Gemenge von 3 Th. Alkohol, 100 Th. Wasser und 50 Th. Chlorkalk wird in einer kupfernen Blase auf 60—70° C. erwärmt gehalten. Das übergehende Destillat scheidet sich beim Stehen in zwei Schichten, von denen die untere aus Chloroform besteht. Man reinigt dasselbe zunächst durch Schütteln mit conc. Schwefelsäure, wäscht es, um die freie Säure zu entfernen, mit dünner Sodalösung, hierauf mehrmals mit Wasser, entwässert es durch Schütteln mit trockenem Chlorcalcium und rectificirt aus dem Wasserbade.

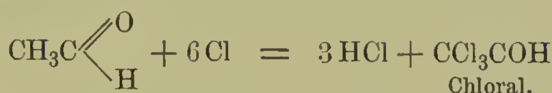
Die Einwirkung des Chlorkalkes auf den Alkohol kann man sich in folgender Weise erklären: Der Chlorkalk wirkt durch seinen Gehalt an Chlor und ferner durch den ihm stets beigemengten Aetzkalk. Durch das Chlor wird der Alkohol zunächst zu Aldehyd oxydirt.



$$CH_3CH\,H\,O\,H + Cl_2 = 2\,HCl + CH_3C\langle^{O}_{H}$$

Alkohol. Aldehyd.

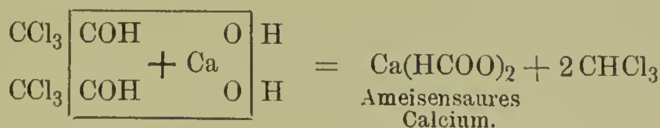
Dieser wird durch weitere Einwirkung von Chlor in Trichloraldehyd oder Chloral umgewandelt.



$$CH_3C\langle^{O}_{H} + 6\,Cl = 3\,HCl + CCl_3COH$$

Chloral.

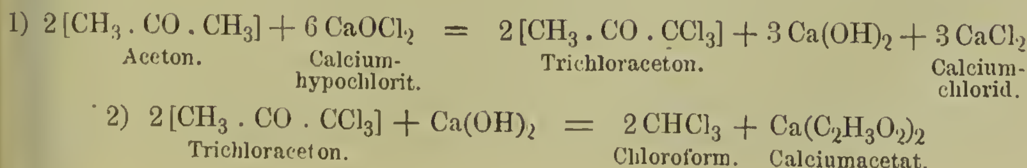
Durch die Einwirkung des Aetzkalkes wird dieses gespalten in Chloroform und ameisensaures Calcium.



$$\begin{matrix} CCl_3 & COH & & O & H \\ & & + Ca & & \\ CCl_3 & COH & & O & H \end{matrix} = Ca(HCOO)_2 + 2\,CHCl_3$$

Ameisensaures Calcium.

Chloroform wird auch dargestellt durch Einwirkung von Chlorkalk auf Aceton. Es bildet sich zunächst Trichloraceton, welches durch Einwirkung von Calciumhydroxyd in Chloroform und Calciumacetat gespalten wird:



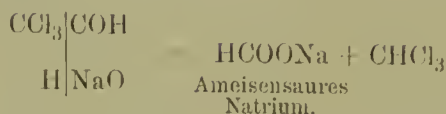
1) $2\,[CH_3 . CO . CH_3] + 6\,CaOCl_2 = 2\,[CH_3 . CO . CCl_3] + 3\,Ca(OH)_2 + 3\,CaCl_2$

Aceton. Calciumhypochlorit. Trichloraceton. Calciumchlorid.

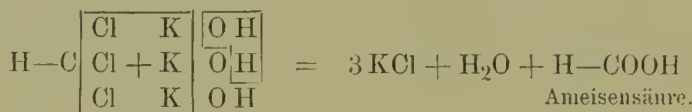
2) $2\,[CH_3 . CO . CCl_3] + Ca(OH)_2 = 2\,CHCl_3 + Ca(C_2H_3O_2)_2$

Trichloraceton. Chloroform. Calciumacetat.

Sehr reines Chloroform wird in neuerer Zeit auch durch Zersetzen des jetzt leicht rein erhaltbaren Chlorals durch Natronhydrat dargestellt.


$$\begin{array}{r|l} CCl_3 & COH \\ H & NaO \end{array} \quad HCOONa + CHCl_3$$
Ameisensaures Natrium.

Das Chloroform ist eine klare, farblose Flüssigkeit von angenehm ätherischem Geruch und süsslichem Geschmack. In Wasser ist es so gut wie gar nicht löslich, ertheilt demselben aber seinen Geruch und Geschmack. Leicht löslich ist es in Alkohol, Aether und fetten Oelen. Es ist nicht, wie Aether oder Alkohol, leicht entzündlich, seine Dämpfe verbrennen jedoch mit grünlicher Flamme. Mit Kalilauge erhitzt geht es in Ameisensäure über.


$$H{-}C\begin{array}{|ll|}Cl & K \\ Cl + & K \\ Cl & K\end{array}\begin{array}{l}OH \\ OH \\ OH\end{array} = 3\,KCl + H_2O + H{-}COOH$$
Ameisensäure.

Unter dem Einfluss von Licht und Luft zersetzt es sich leicht; es tritt ein Geruch nach Chlor oder ein diesem ähnlicher Geruch nach Phosgen $COCl_2$ auf, das Chloroform nimmt dabei ferner saure Reaction an. Ein kleiner Zusatz von Alkohol (0,5 %) ist im Stande, diese Veränderungen sehr lange Zeit hinauszuschieben. Aus diesem Grunde hat das Arzneibuch ein Chloroform recipirt, welches etwa 1,0 % Alkohol enthält. Reines Chloroform hat nämlich bei 15° C. das spec. Gewicht 1,500 und siedet bei 60,5°. Das von dem Arzneibuche recipirte Präparat soll ein spec. Gewicht von 1,485 bis 1,489 besitzen und zwischen 60 und 62° sieden bezw. vollständig bei dieser Temperatur überdestilliren. Aus diesen Zahlen ergiebt sich, dass ein Alkoholgehalt vorgeschrieben ist. Um die Einwirkung von Luft und Licht abzuschwächen, soll es in gut geschlossenen Gefässen vor Licht geschützt aufbewahrt werden.

Prüfung. Man erkennt: freie Säure (z. B. Ameisensäure, Salzsäure) an der sauren Reaction des mit Chloroform geschüttelten Wassers. Wird das letztere beim Ueberschichten mit Silbernitratlösung getrübt, so ist Salzsäure zugegen; freies Chlor beim Schütteln des Chloroforms mit Jodzinkstärkelösung. Letztere darf nicht blau, das Chloroform nicht violett gefärbt werden. Phosgen, ein Zersetzungsproduct des Chloroformes, am unangenehmen Geruche, namentlich beim Abdunsten auf Filtrirpapier. Aethylidenchlorid und Amylchloride (letztere aus fuseligem Weingeist her-

rührend) durch die Braunfärbung der mit Chloroform geschüttelten conc. Schwefelsäure.

Für den guten Verlauf der Narcosen ist in erster Linie die Verwendung eines reinen Chloroforms erforderlich. Da Chloroformdämpfe in brennenden Flammen unter Bildung von Salzsäure (bezw. Phosgen) verbrennen, so sollte man Narcosen bei künstlicher Beleuchtung vermeiden oder doch für genügende Lufterneuerung sorgen. Bei innerer Darreichung: Grösste Einzelgabe 0,5 g, grösste Tagesgabe 1,0 g.

In der Technik wird das Chloroform wesentlich als Auflösungsmittel benützt, so z. B. zum Lösen von Guttapercha; eine Lösung von reiner Guttapercha in Chloroform wird in der Medicin unter dem Namen „*Traumaticin*" bisweilen angewendet.

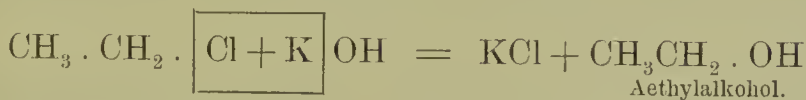
Tetrachlormethan, CCl_4, Tetrachlorkohlenstoff, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Chloroform und ist eine diesem in allen Eigenschaften sehr ähnliche Flüssigkeit. Siedepunkt 77°, spec. Gewicht 1,58.

Monochloräthan, CH_3CH_2Cl, Aethylchlorid, wird durch Einwirkung von Salzsäure auf Aethylalkohol erhalten:



$$CH_3CH_2\boxed{OH + H}Cl = H_2O + CH_3CH_2Cl.$$

Es ist eine ätherische, bei 11—12° siedende Flüssigkeit, die mit Kalilauge sich zu Aethylalkohol umsetzt:

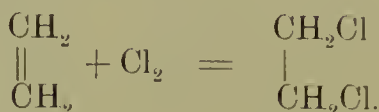


$$CH_3 . CH_2 . \boxed{Cl + K}OH = KCl + \underset{\text{Aethylalkohol.}}{CH_3CH_2 . OH}$$

Dichloräthan, CH_3CHCl_2, Aethylidenchlorid, wird durch Einwirkung von Chlor auf Monochloräthan erhalten. Es bildet sich in grossen Mengen als Nebenproduct bei der Chloralfabrikation. Es ist eine farblose, dem Chloroform äusserlich sehr ähnliche Flüssigkeit, die wohl einmal mit diesem verwechselt werden könnte. Beide Körper unterscheiden sich durch die sogenannte Isonitrilreaction. Siedepunkt 59°, spec. Gewicht 1,198. Wirkt ähnlich wie Chlorform. Isomer mit diesem Körper ist das symmetrische Dichloräthan oder Aethylenchlorid $CH_2Cl—CH_2—Cl$.

Aethylenchlorid, $CH_2Cl—CH_2Cl$, *Aethylenum chloratum, Liquor hollandicus*. Dieser auch unter dem Namen „Oel der hollän-

dischen vier Chemiker" bekannte Körper entsteht durch directes Zusammenleiten gleicher Volume trockenen Chlor- und trockenen Aethylengases. Unter Erwärmung verbinden sich beide Gase zu einer ölartigen Flüssigkeit.



$$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + Cl_2 = \begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH_2Cl. \end{matrix}$$

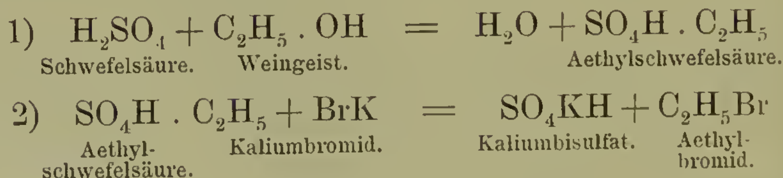
Dieselbe wird mit etwas Sodalösung gewaschen und dann über Chlorcalcium rectificirt. Das Aethylenchlorid bildet eine klare ölartige, angenehm riechende Flüssigkeit, die sich nicht mit Wasser, wohl aber mit Alkohol, Aether und fetten Oelen mischt. Siedepunkt 85°, spec. Gewicht 1,247 bei 18°.

Wirkt ähnlich wie Chloroform, ist aber nicht frei von Nebenwirkungen.

Die weiteren Chlorderivate des Aethans, sowie diejenigen der höheren Kohlenwasserstoffe haben für uns kein practisches Interesse, es muss daher auf ein näheres Eingehen verzichtet werden.

Die Bromsubstitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe werden analog den Chlorderivaten gebildet und besitzen die analoge Zusammensetzung. Von ihnen interessirt uns nur das Aethylbromid C_2H_5Br, und das dem Chloroform entsprechend zusammengesetzte Bromoform $CHBr_3$.

Monobromäthan, C_2H_5Br, *Aether bromatus,* Aethylbromid, Bromäthyl. Ist nach der Vorschrift des Arzneibuches durch Destillation einer Mischung von Weingeist, Schwefelsäure und Kaliumbromid darzustellen.



1) $\underset{\text{Schwefelsäure.}}{H_2SO_4} + \underset{\text{Weingeist.}}{C_2H_5 . OH} = H_2O + \underset{\text{Aethylschwefelsäure.}}{SO_4H . C_2H_5}$

2) $\underset{\text{Aethylschwefelsäure.}}{SO_4H . C_2H_5} + \underset{\text{Kaliumbromid.}}{BrK} = \underset{\text{Kaliumbisulfat.}}{SO_4KH} + \underset{\text{Aethylbromid.}}{C_2H_5Br}$

Die mit Hülfe von Bromphosphor dargestellten Präparate wirken giftig! Wasserklare, ätherisch riechende Flüssigkeit, spec. Gewicht 1,445 bis 1,450. Siedepunkt 38 bis 40°, enthält etwa 1 bis

2 % Weingeist der besseren Haltbarkeit wegen. Ist vor Licht geschützt aufzubewahren.

Wird bei kleineren Operationen, z. B. Zahnextractionen etc. als Anaestheticum benutzt. Es hebt die Schmerzempfindung, nicht aber das Bewusstsein auf, auch bewirkt es nicht Muskelabspannung.

Der Arzt verwechsele dieses Präparat nicht mit dem giftigen Bromäthylen, *Aethylenum bromatum*, $C_2H_4Br_2$, und gewöhne sich daran, es deutlich als *„Aether bromatus“* zu verschreiben. Für die gute Wirkung ist Anwendung reiner Präparate wichtig.

Prüfung. 5 ccm Aethylbromid mit 5 ccm Schwefelsäure geschüttelt dürfen letztere binnen einer Stunde nicht färben (Phosphor- und Schwefelverbindungen, auch Fuselölderivate). — Wasser, welches mit Aethylbromid geschüttelt würde, reagire nicht sauer und werde durch Silbernitratlösung nicht sofort getrübt (Bromwasserstoff).

Tribrommethan, $CHBr_3$, *Bromoform*, entsteht ähnlich dem Chloroform durch Einwirkung von Brom und Kalilauge auf Methyl- oder Aethylalkohol und wurde 1832 von *Löwig* entdeckt. Es ist eine sehr angenehm riechende, farblose, dem Chloroform ähnliche Flüssigkeit, spec. Gewicht 2,9 bei 12°. Siedepunkt 150—152°; bei —9° wird es krystallinisch. Wird arzneilich kaum verwendet.

Die Jodsubstitutionsproducte entstehen im Allgemeinen nach denselben Methoden wie die Chlorderivate. Doch führt die directe Einwirkung von Jod auf die gesättigten Kohlenwasserstoffe wegen der reducirenden Eigenschaften der gebildeten Jodwasserstoffsäure nur bei Anwesenheit von Jodsäure JO_3H oder Quecksilberoxyd HgO zum Ziel. Erstere setzt sich mit Jodwasserstoffsäure zu Jod um: $5\,JH + JO_3H = 3\,H_2O + 3\,J_2$, letzteres bildet mit ihr unlösliches Mercurijodid HgJ_2. Von allen Jodderivaten hat für uns nur das dem Chloroform entsprechende Jodoform CHJ_3 practisches Interesse.

Trijodmethan, CHJ_3, *Jodoform*, wurde 1822 entdeckt und für Jodkohlenstoff gehalten. Es entsteht bei der Einwirkung von Jod + Alkalien auf viele organische Körper, z. B. Aceton, Alkohol, Zucker, Dextrin, Eiweiss.

Darstellung. Zu einer Auflösung von 2 Th. krystallisirter Soda in 10 Th. Wasser setzt man 1 Th. Alkohol, erwärmt das Gemisch auf etwa 70°

und bringt nun in kleinen Portionen nach und nach 1 Th. Jod hinein. Nach jedesmaligem Jodzusatz wird umgeschüttelt, bis Entfärbung eingetreten ist. Beim langsamen Erkalten der Flüssigkeit schiesst das Jodoform in kleinen gelben, glänzenden Krystallen an. Die Reaction erfolgt analog der Chloroformbildung nach folgender Gleichung:



$$CH_3CH_2OH + 8\,J + Na_2CO_3 = 2\,H_2O + CO_2 + 2\,NaJ + 2\,CHJ_3.$$

In der Praxis aber verlaufen mehrere Reactionen neben einander, es bilden sich nebenbei noch Ameisensäure, Essigsäure und Jodsäure, so dass die theoretische Ausbeute niemals erzielt wird, sondern etwa nur 20 % des in Arbeit genommenen Jods als Jodoform gewonnen werden. — Die erhaltenen Krystalle werden mit Wasser gewaschen, zwischen Fliesspapier abgepresst und möglichst schnell an einem gegen Licht geschützten Orte getrocknet. Durch Einleiten von Chlor in die Mutterlauge kann man noch weitere Mengen Jodoform erhalten, indem das Chlor aus den Jodsalzen Jod in Freiheit setzt, welches nun wieder Jodoform bilden kann.

Das Jodoform bildet citronengelbe, glänzende, sechseckige Blättchen oder Tafeln, welche sich fettig anfühlen und einen durchdringenden, saffranartigen Geruch verbreiten. Sein spec. Gewicht ist fast 2,00. Der Schmelzpunkt liegt bei etwa 120°. Es verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, wie man aus einem starken Geruche schliessen muss; bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt es, rasch erhitzt zersetzt es sich unter Ausscheidung von Jod. In Wasser ist es unlöslich, kann aber mit Wasserdämpfen ohne Zersetzung destillirt werden (event. eine Reinigungsmethode). Es löst sich in 50 Th. kaltem oder etwa 10 Th. siedendem Alkohol, auch in 5,2 Th. Aether. Der Geruch des Jodoforms ist ein stark anhaftender. — Als Mittel, den Geruch zu verdecken, wird namentlich das Cumarin bezw. die Toncobohne empfohlen.

Prüfung. Das Jodoform soll beim Erhitzen vollkommen flüchtig sein. Ein Rückstand könnte von den bei der Bereitung in Anwendung kommenden Alkalien herrühren. — Mit Jodoform geschütteltes Wasser darf nach dem Filtriren weder durch Silbernitrat (Jodnatrium), noch durch Baryumnitratlösung (jodsaures Natrium oder kohlensaures Natrium) getrübt werden.

Anwendung. Jodoform ist ein sehr wichtiges Antisepticum. Auf Wundflächen vernichtet es die Mikroorganismen wahrscheinlich dadurch, dass es zunächst selbst zersetzt wird und dass seine Zersetzungsproducte alsdann antibacteriell wirken. Von Wundflächen aus kann Resorption und alsdann Intoxication eintreten. Im Urin erscheint das Jodoform als Jodkali wieder. Bei innerer Darreichung: Grösste Einzelgabe 0,2 g, grösste Tagesgabe 1,0 g.

Alkohole.

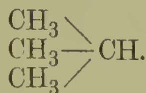
Die Alkohole leiten sich von den Kohlenwasserstoffen dadurch ab, dass in diesen ein oder mehrere H-Atome durch die Hydroxylgruppe —OH ersetzt sind. Je nach Anzahl der vorhandenen Hydroxylgruppen sind die Alkohole entweder einwerthig (einatomig), oder mehrwerthig (mehratomig). Betrachten wir zunächst die einwerthigen Alkohole, die sich von den gesättigten Kohlenwasserstoffen herleiten. Ihre Anzahl wird nach der hier gegebenen Erklärung mindestens ebenso gross sein müssen als die der möglichen Kohlenwasserstoffe. Sie wird indessen noch bedeutender durch eigenthümliche Isomerieverhältnisse, die sich für diese Körper ergeben.

Der vom Methan CH_4 sich ableitende Methylalkohol wird die Formel $CH_3 . OH$ besitzen, ebenso kann kein Zweifel sein, dass der vom Aethan CH_3-CH_3 derivirende Aethylalkohol die Formel $CH_3 . CH_2 . OH$ haben muss. Anders liegen die Verhältnisse schon beim nächsten Kohlenwasserstoff, bei dem Propan $CH_3-CH_2-CH_3$. Hier bieten sich uns zwei Möglichkeiten: entweder können wir die Substitution vornehmen in einer der beiden CH_3-Gruppen und wir erhalten dann den Körper $CH_3-CH_2-CH_2-OH$, oder aber wir können ein H-Atom der CH_2-Gruppe ersetzen und werden dann zu der Verbindung



gelangen. Beide Körper sind nach unserer Erklärung Alkohole und weil sie vom Propan sich herleiten, Propylalkohole; sie unterscheiden sich von einander jedoch dadurch, dass der erstere durch Substituirung eines H-Atomes der CH_3-Gruppe entstanden ist, also die Gruppe $-CH_2 . OH$ enthält, während bei dem anderen die Ersetzung durch die Hydroxylgruppe innerhalb einer CH_2-Gruppe stattfand und er somit die Gruppe $= CH . OH$ enthält.

Bei dem nächsten Kohlenwasserstoff, dem Butan, compliciren sich diese Verhältnisse noch weiter. Das Butan existirt in zwei isomeren Modificationen als normales Butan $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ und als Isobutan



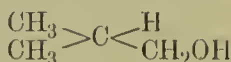
Bei dem normalen Butan befinden wir uns in der gleichen Lage wie beim Propan, wir können die Substitution in einer CH_3-Gruppe oder in einer der beiden CH_2-Gruppen vornehmen; wir erhalten im ersteren Falle die Verbindung



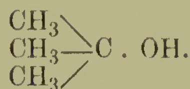
im letzteren die Verbindung



Bei der Ableitung eines Alkohols vom Isobutan gelangen wir zu vollkommen neuen Resultaten. Wir können hier die Substituirung entweder in einer CH_3-Gruppe oder in der CH-Gruppe vornehmen und gelangen zu den Verbindungen



und



Die letztere Verbindung namentlich erregt unser Interesse dadurch, weil sie aus dem Isobutan durch Substituirung des H-Atomes der CH-Gruppe entstanden ist, mithin die Gruppe $\equiv C . OH$ enthält. — Bei den höheren Kohlenwasserstoffen vergrössert sich die Zahl der möglichen isomeren Alkohole ausserordentlich; trotzdem ist es ziemlich leicht, einen Ueberblick über dieselben zu gewinnen. Wir theilen nämlich alle Alkohole ein in: primäre, secundäre und tertiäre.

Primäre Alkohole entstehen aus Kohlenwasserstoffen durch Ersetzung eines H-Atomes innerhalb einer CH_3-Gruppe durch OH; sie enthalten daher die ihnen eigenthümliche Gruppe $-CH_2 . OH$ (primär alkoholische Gruppe).

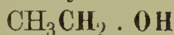
Secundäre Alkohole entstehen aus Kohlenwasserstoffen durch Ersetzung eines H-Atomes innerhalb einer CH_2-Gruppe; sie enthalten daher die characteristische Gruppe $=CH . OH$ (secundär alkoholische Gruppe).

Tertiäre Alkohole entstehen aus Kohlenwasserstoffen durch Ersetzung eines H-Atomes in einer CH . -Gruppe: sie enthalten daher die tertiär alkoholische Gruppe $\equiv C . OH$.

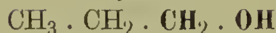
Primäre Alkohole.



Methylalkohol.



Aethylalkohol.



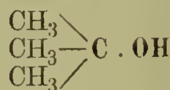
Primärer Propylalkohol.

Secundärer Alkohol.



Secundärer oder Isopropylalkohol.

Tertiärer Alkohol.



Tertiärer Butylalkohol.

Indessen wäre es trotz dieser Eintheilung oft nicht möglich, verschiedene isomere Alkohole scharf auseinanderzuhalten. So existiren beispielsweise 2 primäre Butylalkohole von den Formeln

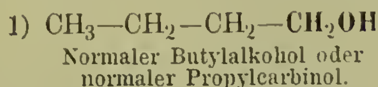


und

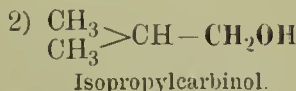


Um diese Isomerien zum Ausdruck zu bringen, leitet man alle einwerthigen Alkohole vom Methylalkohol oder Carbinol CH_3OH ab. Man könnte danach die erstere Verbindung als Normalpropylcarbinol bezeichnen, weil sie Carbinol ist, in welchem ein H-Atom durch den normalen Propylrest

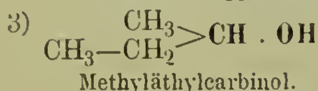
$CH_3-CH_2-CH_2-$ ersetzt wurde. Den zweiten Körper benennt man nach dem gleichen Princip als Isopropylcarbinol; alle vier Butylalkohole würden darnach in folgender Weise auseinanderzuhalten sein:



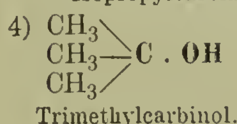
Normaler Butylalkohol oder normaler Propylcarbinol.



Isopropylcarbinol.



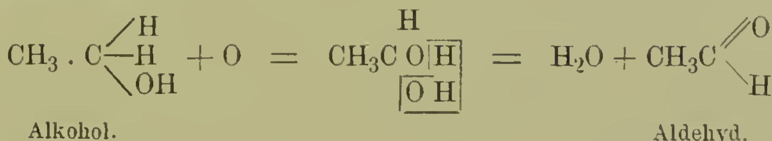
Methyläthylcarbinol.



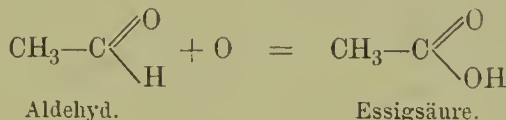
Trimethylcarbinol.

Grosse Verschiedenheit zeigen primäre, secundäre und tertiäre Alkohole in ihrem Verhalten gegen Oxydationsmittel. Den Vorgang der Oxydation können wir uns so vorstellen, dass bei dieser Reaction die in den alkoholischen Gruppen noch vorhandenen H-Atome nach einander in OH-Gruppen verwandelt werden. — Sind in Folge der Oxydation zwei oder mehrere OH-Gruppen an dem nämlichen C-Atom vorhanden, so tritt Abspaltung von Wasser ein.

Die primären Alkohole gehen bei der Oxydation zunächst in Aldehyde, dann in Säuren über.



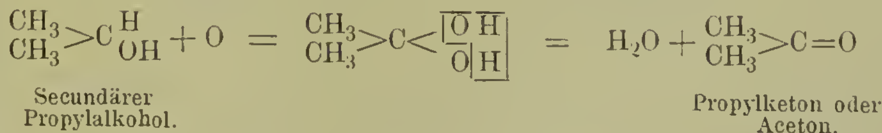
Alkohol. Aldehyd.



Aldehyd. Essigsäure.

Den Aldehyden ist die einwerthige Aldehydgruppe $-C{\langle}^{O}_{H}$, den Säuren die einwerthige Carboxylgruppe $-C{\langle}^{O}_{OH}$ eigenthümlich.

Die secundären Alkohole werden bei der Oxydation in Ketone umgewandelt, bei weiterer Oxydation zerfällt das Molekül



Secundärer Propylalkohol. Propylketon oder Aceton.

Die Ketone enthalten die characteristische, zweiwerthige Ketongruppe $=C=O$.

Die tertiären Alkohole werden, weil in ihren alkoholischen Gruppen keine H-Atome mehr enthalten sind, bei gemässigter Oxydation nicht angegriffen, durch starke Oxydationsmittel zerfällt das Molekül.

Grenzalkohole.



$C_nH_{2n+1} . OH.$

Methylalkohol	$CH_3 . OH$	Hexylalkohole	$C_6H_{13} . OH$
Aethylalkohol	$C_2H_5 . OH$	Heptylalkohole	$C_7H_{15} . OH$
Propylalkohole	$C_3H_7 . OH$	Cetylalkohol	$C_{16}H_{33} . OH$
Butylalkohole	$C_4H_9 . OH$	Cerylalkohol	$C_{27}H_{55} . OH$
Amylalkohole	$C_5H_{11} . OH$	Melissylalkohol	$C_{30}H_{61} . OH.$

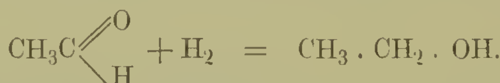
Allgemeine Bildungsweisen.

1) Durch Behandeln von Alkylhalogenen[1]) mit KOH, NaOH oder feuchtem Silberoxyd. z. B.



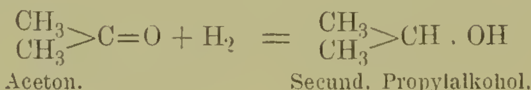
$$C_2H_5\boxed{J + K}OH = KJ + C_2H_5 . OH.$$

2) Aus den Aldehyden durch Reduction mit nascirendem Wasserstoff, z. B.



$$CH_3C{\genfrac{}{}{0pt}{}{/\!\!/O}{\diagdown H}} + H_2 = CH_3 . CH_2 . OH.$$

3) Durch Reduction der Ketone mit nascirendem Wasserstoff, z. B.



$$\underset{\text{Aceton.}}{{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}}{>}C{=}O} + H_2 = \underset{\text{Secund. Propylalkohol.}}{{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}}{>}CH . OH}$$

Hierbei entstehen stets **secundäre** Alkohole.

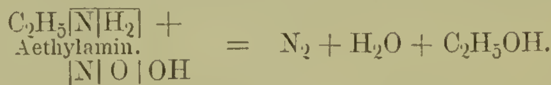
4) Durch Erhitzen der Aetherschwefelsäuren mit Wasser.



$$SO_2{\genfrac{}{}{0pt}{}{O\boxed{C_2H_5 + OH}H}{OH}} = SO_2{\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{OH}} + C_2H_5OH.$$

Die Aetherschwefelsäuren können leicht aus den ungesättigten Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n} und Schwefelsäure erhalten werden.

5) Durch Einwirkung salpetriger Säure auf die Alkylamine.



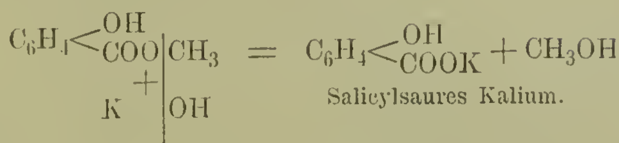
$$\underset{\text{Aethylamin.}}{C_2H_5\boxed{N|H_2}} + \boxed{N|O|}OH = N_2 + H_2O + C_2H_5OH.$$

Methylalkohol, $CH_3.OH$, Holzgeist, *Alkohol methylicus,* kommt als Salicylsäuremethyläther $C_6H_4{\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{COO\,CH_3}}$ im Wintergreenöl. dem

---

[1]) Unter Alkylresten versteht man diejenigen Reste, welche sich von Alkoholen durch Hinwegnahme der OH-Gruppe ableiten; von Aethylalkohol $C_2H_5 . OH$ beispielsweise leitet sich der Alkylrest C_2H_5— ab.

Oel von *Gaultheria procumbens*, vor und kann aus diesem durch Verseifen mit Kaliumhydrat erhalten werden.



$$C_6H_4{<}^{OH}_{COO|CH_3} + K|OH = C_6H_4{<}^{OH}_{COOK} + CH_3OH$$

Salicylsaures Kalium.

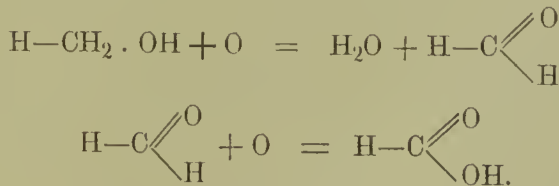
Er findet sich ferner in den flüssigen Producten der trocknen Destillation des Holzes, dem sog. Holzessig (s. Essigsäure).

Gewinnung. Der rohe Holzessig, welcher neben Wasser namentlich Essigsäure, Methylalkohol und Aceton enthält, wird mit Aetzkalk neutralisirt und hierauf der Destillation unterworfen. Der essigsaure Kalk bleibt zurück, während Aceton und Methylalkohol übergehen. Das Destillat wird durch wiederholte Destillation mit Aetzkalk entwässert und hierauf mit geschmolzenem Chlorcalcium versetzt. Mit diesem geht der Methylalkohol eine krystallisirende Verbindung ein, nicht aber das Aceton. Dieselbe wird gesammelt, durch Pressen vom anhaftenden Aceton befreit und dann durch Destillation mit Wasser zersetzt, wobei reiner wässriger Methylalkohol übergeht, welcher durch wiederholte Destillation mit Aetzkalk ziemlich wasserfrei erhalten wird.

Der Methylalkohol ist eine farblose, dem gewöhnlichen Alkohol in allen Eigenschaften sehr ähnliche Flüssigkeit. Sein spec. Gewicht ist 0,814 bei $+4^0$, sein Siedepunkt liegt bei 66^0. Er ist mit Wasser, Alkohol, Aether in jedem Verhältniss mischbar. Entzündet verbrennt er mit schwach leuchtender Flamme. Seine Dämpfe geben mit Luft gemengt explosive Gemenge.

Mit wasserfreiem Chlorcalcium vereinigt er sich zu der krystallisirenden Verbindung $CaCl_2.4[CH_3.OH]$, aus welcher er durch Wasser wieder abgeschieden wird.

Bei der Oxydation geht er zunächst in Formaldehyd $H-C{<}^{O}_{H}$ und dann in Ameisensäure $H-C{<}^{O}_{OH}$ über.



$$H-CH_2.OH + O = H_2O + H-C{<}^{O}_{H}$$

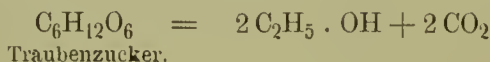
$$H-C{<}^{O}_{H} + O = H-C{<}^{O}_{OH}.$$

Technische Verwendung findet der Methylalkohol zur Darstellung chemischer Präparate, z. B. von Chlormethyl CH_3Cl für Theerfarbenfabriken. Ferner benutzt man ihn, da sein Auflösungs-

vermögen bedeutender ist als das des gewöhnlichen Alkohols, vielfach zur Darstellung von Lacken, Firnissen und Polituren. Medicinische Verwendung findet Methylalkohol nicht.

Aethylalkohol, $C_2H_5.OH$, Weingeist, *Spiritus, Alkohol,* ist in der Natur fertig gebildet noch nicht aufgefunden worden, er entsteht jedoch bei der sog. geistigen Gährung aus Zucker oder Stärke und ist deshalb ein wesentlicher Bestandtheil unserer gegohrenen Getränke, wie Wein, Bier, Schnaps, Meth, Rum, Arac, Cognac, Kumys, Kefir. — Die Production des Alkohols geschieht in eigenen, unter dem Namen „Brennereien“ bekannten Etablissements. Zur Verarbeitung kann jedes Zucker oder Stärke haltende Material herangezogen werden. Bei uns jedoch kommt eigentlich nur in Frage die Production aus Kartoffeln.

Gewinnung. Kartoffeln werden gewaschen, gekocht, zerkleinert und mit Wasser zu einem Brei angemengt. Letzterer wird bei etwa 50—60° C. mit ungefähr 5 % gekeimter Gerste (Malz) versetzt, „eingemaischt“ und dieser Einwirkung etwa 12 Stunden lang ausgesetzt. Die gekeimte Gerste enthält ein noch nicht genau erforschtes, *Diastase* genanntes Ferment, welches die Eigenschaft hat, Stärke in gährungsfähigen Zucker und Dextrin zu spalten. Ist dieser Vorgang beendet, so setzt man der „Maische“ Hefe zu und lässt die Gährung bei etwa 15—20° C. verlaufen. Die Hefe besteht aus etwa 0,01 mm langen, fadenförmig an einander gereihten Zellen des Pilzes *Saccharomyces cerevisiae* (Familie der Blastomyceten oder Sprosspilze), die sich durch Knospung fortpflanzen. Sie hat die Eigenschaft, gährungsfähige Zuckerarten in Alkohol und Kohlensäure zu spalten, z. B.



$$\underset{\text{Traubenzucker.}}{C_6H_{12}O_6} = 2\,C_2H_5\,.\,OH + 2\,CO_2$$

Die als Nebenproduct auftretende Kohlensäure wird vielfach zur Darstellung von Bleiweiss und technischem Natriumbicarbonat benutzt. Ist der Gährungsprocess beendet, was man am Aufhören der Kohlensäureentwickelung in den Gährbottichen erkennt, so wird die „weingahre Maische“ der Destillation aus eigenthümlich construirten, Dephlegmatoren genannten Apparaten unterworfen. Dieselben sind im Wesentlichen nichts anderes als Destillirapparate mit sehr hohem Helm. Durch Anwendung derselben erzielt man, dass hauptsächlich Alkoholdämpfe übergehen, während die leichter condensirbaren Wasserdämpfe beim Aufsteigen in dem hohen Helm zu Wasser condensirt werden, welches wieder in die Blase zurückfliesst. Mit guten Apparaten kann direct ein Alkohol von 88—90 % erhalten werden. In der Blase bleibt die Schlempe oder das Phlegma zurück, welches meist als Viehfutter verwendet wird.

Der so erhaltene Rohspiritus ist aber, von seinem Wassergehalt abgesehen, noch nicht rein; er enthält noch die bei der

Gährung durch besondere Pilzarten gleichzeitig gebildeten Fuselöle — Gemenge von Homologen des Aethylalkohols, namentlich Amylalkohol. — Um diese zu entfernen, wird er durch Kohlenfilter gepresst und hierauf einer nochmaligen sorgfältigen Rectification unterzogen. — Die zuerst übergehenden Antheile, der „Vorlauf“, enthalten etwas Aldehyd, welches sich durch den auf der Kohle verdichteten Sauerstoff gebildet hatte. Die mittleren Antheile kommen als Sprit oder rectificirter Weingeist in den Handel, die letzten Parthien oder der Nachlauf enthalten die schwerer flüchtigen Fuselöle. Aus dem rectificirten Alkohol wird fast wasserfreier Alkohol absolutus von 99—99,5 % Gehalt durch Destillation über frisch gebranntem Kalk, oder geglühter Potasche, oder entwässertem Kupfervitriol gewonnen. Ganz wasserfrei ist der Alkohol schwer zu bekommen und seiner wasseranziehenden Eigenschaften wegen noch schwerer zu erhalten.

Der wasserfreie Alkohol bildet eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit von schwach weingeistigem Geruche. Mit Wasser, Aether, Chloroform, Glycerin und vielen anderen Substanzen ist er in jedem Verhältniss klar mischbar. Beim Mischen mit Wasser tritt Erwärmung und Contraction, d. h. Volumenverminderung ein. 58 Vol. Alkohol und 54 Vol. Wasser geben beim Mischen nur 108 Vol. verdünnten Alkohol. — Der Siedepunkt liegt bei 78,5°. Das spec. Gewicht ist bei 20° = 0,789. Durch Einwirkung grosser Kälte (—100°) wird der Alkohol dickflüssig; in fester Form ist er dagegen bisher noch nicht erhalten worden.

Chemisch und medicinisch wichtig ist die Eigenschaft des Alkohols, eine grosse Reihe von Substanzen in Lösung zu bringen. Man benutzt ihn daher seit langer Zeit zur Darstellung von Tincturen, zur Auflösung von Harzen und einer grossen Reihe von Chemikalien, z. B. Jod, Salicylsäure, Benzoesäure, Campher u. a. m. Auf seine Eigenschaft, Wasser begierig aufzunehmen, gründet sich seine Verwendung zu Conservirungszwecken (z. B. für anatomische Präparate). Er wirkt dadurch conservirend, dass er den Geweben Wasser entzieht und auf diese Weise Fäulniss unmöglich macht. Aus demselben Grunde ist er für niedere Organismen ein Gift. — Alkohol ist brennbar, die Flamme ist wenig leuchtend, erzeugt aber hohe Hitze. Alkoholdämpfe geben mit Luft explosive Gemenge, weswegen auch beim Hantiren mit Alkohol möglichste Vorsicht anzuempfehlen ist.

Was hier vom wasserfreien Alkohol gesagt ist, gilt mehr oder

minder auch von den im Handel vorkommenden Alkoholsorten, welche zwischen 4 und 20% Wasser enthalten. Solche wässrige Alkohole nennt man in der Praxis Alkohol und Weingeist, während der absolute Alkohol ein seltener benutztes Präparat ist.

Der Werth einer alkoholischen Flüssigkeit richtet sich nach ihrem Gehalt an absolutem Alkohol. Derselbe wird in der Praxis durch sog. Alkoholometer festgestellt. Dieselben sind gläserne Spindeln, welche auf Ermittelung des spec. Gewichtes basirt sind, an Stelle des spec. Gewichtes aber direct den Procentgehalt in Graden anzeigen. Am gebräuchlichsten sind gegenwärtig zwei Instrumente. 1) Alkoholometer nach *Richter*. Die Grade geben an, wie viel Gewichtsprocente an absolutem Alkohol enthalten sind. Alkoholometer nach *Tralles* geben das Gleiche in Volumprocenten an.

Das Arzneibuch hat Alkohol mit verschiedenem Wassergehalt als Spiritus und Spiritus dilutus aufgenommen.

Spiritus, Weingeist, ist ein farbloser, klarer, möglichst fuselfreier Alkohol von 90—91,2 Gew.% (nach Tralles), oder 85,6 bis 87,2 Vol.% (nach Richter). Sein spec. Gew. ist = 0,830—0,834.

Prüfung. Er soll mit Wasser in jedem Verhältniss klar mischbar sein. Eine Trübung könnte durch aus den Lagerfässern herrührende Extractivstoffe verursacht werden. — Werden 50 ccm Spiritus mit 1 ccm Kalilauge bis auf etwa 5 ccm verdampft und der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert, so darf kein Geruch nach Fuselöl auftreten. (Göbel's Reaction auf Fuselöl.) — 10 ccm Weingeist dürfen sich, mit 5 Tropfen Silbernitratlösung versetzt, selbst beim Erwärmen weder trüben noch färben (reducirende Verunreinigungen, namentlich Aldehyde). — Wird auf conc. reine Schwefelsäure ein gleiches Volumen Alkohol vorsichtig geschichtet, so darf die Berührungszone keine rothe Färbung zeigen, widrigenfalls Melassespiritus vorliegt. Derselbe charactcrisirt sich ausserdem durch üblen Geruch und ist unter allen Umständen für den Arzneigebrauch zu verwerfen. — Werden 10 ccm Spiritus mit 1 ccm Kaliumpermanganatlösung versetzt, so darf die rothe Färbung vor Ablauf von 20 Minuten nicht in Gelb übergehen (Aldehyde). — Durch Schwefelwasserstoffwasser darf der Spiritus nicht gefärbt werden, widrigenfalls er Metalle, namentlich Kupfer, enthält, eine auf Zusatz von Ammoniak entstehende Trübung könnte Gerbsäure anzeigen. — Endlich soll der Spiritus beim Verdampfen keinen Rückstand hinterlassen; ein solcher könnte andeuten, dass das vorliegende Präparat bereits zu technischen Zwecken gedient hatte.

Spiritus dilutus wird durch Mischen von 7 Th. Spiritus mit 3 Th. destill. Wasser dargestellt. Sein spec. Gewicht ist = 0,892 bis 0,896, was einem Gehalte von 68—69 Volumprocenten (Grade

nach Tralles), oder 60—61 Gewichtsprocenten (Grade nach Richter) entspricht.

In chemischer Hinsicht zeigt der Aethylalkohol (Weingeist) alle Eigenschaften eines primären Alkohols. Durch Oxydation geht er zunächst über in den zugehörigen Aldehyd, den Acetaldehyd $CH_3-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix}$, bei weiterer Oxydation wird er in Essigsäure $CH_3-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{smallmatrix}$ verwandelt.

Reaction auf Alkohol. Die zu untersuchende Flüssigkeit wird destillirt und das Destillat mit kleinen Portionen Jod und Natriumcarbonat erwärmt. Ist Alkohol zugegen, so tritt Jodoformbildung ein.

Wirkung. Verdünnter Alkohol wirkt innerlich gegeben appetiterregend, in conc. Zustande stört er die Verdauung. Kleine Dosen wirken durch Resorption erregend auf das Centralnervensystem, nach grossen Gaben kann der Tod durch Lähmung eintreten. Man giebt Alkohol in Form von Tincturen, Wein, Cognac, Champagner als anregendes Mittel.

Während die Fuselöle des Kartoffelspiritus wegen ihres üblen Geruches und ihrer unangenehmen Wirkung auf das Gehirn (Kopfschmerzen, Kater) sehr unerwünschte Nebenproducte darstellen, verleihen die bei der Gährung anderer stärke- oder zuckerhaltiger Materialien auftretenden Fuselöle den Producten bisweilen einen angenehmen Character und hohen Werth. So verdanken z. B. *Kornbranntwein* (aus Korn), *Cognac* (durch Destillation von Wein), *Arac* (aus Reis und den Früchten der Areca-Palme), *Rum* (aus der Melasse des Zuckerrohres) ihre geschätzten Bouquets eigenthümlichen, bei ihrer Darstellung auftretenden Fuselölen.

Propylalkohole, $C_3H_7 . OH$.

Der normale Propylalkohol, $CH_3-CH_2-CH_2OH$ bildet sich bei der Gährung der Zuckerarten und der Weintrester und kann aus den betreffenden Fuselölen durch fractionirte Destillation abgeschieden werden. Er bildet eine angenehm riechende, dem gewöhnlichen Alkohol ähnliche Flüssigkeit, die bei 97° siedet. Spec. Gewicht = 0,813 bei 13°. Er ist in Wasser leicht löslich, kann aber aus diesen Lösungen durch Salze, z. B. Calciumchlorid leicht abgeschieden werden. (Unterschied von Aethylalkohol.) Bei der Oxydation liefert er zunächst Propionaldehyd $CH_3-CH_2-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix}$ und schliesslich Propionsäure $CH_3-CH_2-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow OH.\end{smallmatrix}$ Es wird medicinisch nicht verwendet.

Der Isopropylalkohol $CH_3-CH(OH)-CH_3$ oder secundäre Propylalkohol entsteht am besten durch Reduction von Aceton mit nascirendem Wasserstoff.



$$\underset{\text{Aceton.}}{CH_3-CO-CH_3} + H_2 = CH_3-CH(OH)CH_3.$$

Er ist dem normalen Propylalkohol in seinen physikalischen Eigenschaften sehr ähnlich, unterscheidet sich aber durch seinen Siedepunkt (85° C.). — Bei der Oxydation geht er in das zugehörige Keton, nämlich in Aceton über:



$$CH_3-CH(OH)-CH_3 + O = H_2O + \underset{\text{Aceton.}}{CH_3-CO-CH_3}$$

Er wirkt hypnotisch, wird aber medicinisch nicht angewendet.

Butylalkohole, $C_4H_9 . OH$.

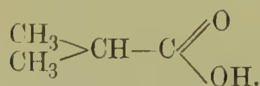
Von den 4 möglichen Isomeren haben für uns nur zwei practische Wichtigkeit: Der normale Butylalkohol und der Isopropylcarbinol.

Der normale Butylalkohol, $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2 . OH$, entsteht durch Reduction von Buttersäure mit nascirendem Wasserstoff. Er ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 117° siedet. Er löst sich in 12 Volumen Wasser mittlerer Temperatur auf, wird aber durch Salze aus diesen Lösungen wieder abgeschieden. Bei der Oxydation geht er zuerst in Butyraldehyd



$CH_3-CH_2-CH_2-C{\Large\langle}^{O}_{H}$ und dann in Buttersäure $CH_3-CH_2-CH_2-COOH$ über.

Der Isopropylcarbinol $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}{>}CH-CH_2OH$ kommt im Fuselöl des Kartoffelspiritus vor und kann durch fractionirte Destillation aus diesem erhalten werden. Er bildet eine fuselig riechende Flüssigkeit, die bei 108—109° siedet. In wässriger Lösung verhält er sich wie der vorige. Bei der Oxydation liefert er zunächst Isobutyraldehyd $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}{>}CH-C{\Large\langle}^{O}_{H}$, dann Isobuttersäure



$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}{>}CH-C{\Large\langle}^{O}_{OH}$.

Amylalkohole, $C_5H_{11} . OH$.

Von den 8 möglichen isomeren Amylalkoholen haben für uns nur zwei practische Wichtigkeit und zwar:

1) Isobutylcarbinol, $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}{>}CH-CH_2-CH_2.OH$, oder Gährungsamylalkohol bildet den Hauptbestandtheil des Fuselsöles der Kartoffeln und wird aus diesem durch fractionirte Destillation gewonnen. Er ist eine wasserhelle, ölige, in Wasser fast unlösliche Flüssigkeit, die bei 130° siedet. Die Dämpfe besitzen einen aromatischen, stark zum Husten reizenden Geruch. Eingeathmet

wirken sie giftig, erzeugen Kopfschmerz und Schwindel. Auf den Gehalt an Amylalkohol wird die intensiv giftige Wirkung von fuseligem Spiritus zurückgeführt.

Bei der Oxydation giebt dieser Alkohol zuerst Isovaleraldehyd, schliesslich Isovaleriansäure.

Der Gährungsamylalkohol findet keine arzneiliche Verwendung. Er dient dagegen zur Darstellung der officinellen (Iso-)Valeriansäure und des Amylnitrits; in der Analyse benutzt man ihn als Auflösungsmittel, namentlich beim Nachweis des Morphins. — Gegen kleine Thiere erweist er sich als ein tödtlich wirkendes Gift; man benutzt ihn daher vielfach zum Vertilgen von Ungeziefer, z. B. von Blattläusen.

2) **Amylenhydrat**, $(CH_3)_2 . C_2H_5 . C . OH$, **Tertiärer Amylalkohol, Dimethyl-äthylcarbinol.**

Zur Darstellung wird Amylen C_5H_{10} durch Einwirkung von Schwefelsäure in Amylschwefelsäure $C_5H_{11}SO_4H$ übergeführt:



$$C_5H_{10} + H_2SO_4 = SO_4H . C_5H_{11}$$

$$C_5H_{11}\boxed{SO_4H + Na}OH = NaHSO_4 + C_5H_{11} . OH.$$

Durch Destillation mit Natronlauge erhält man Natriumsulfat und tertiären Amylalkohol, der zur Entwässerung mit geglühter Potasche behandelt und darauf destillirt wird.

Farblose, campherartig riechende Flüssigkeit, spec. Gew. 0,815 bis 0,820, siedet bei 99—103°. Löslich in 8 Th. Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Petroleumbenzin und fetten Oelen. Erstarrt bei —12,5° zu Krystallen.

Prüfung. Ein in 8 Th. nicht klar lösliches Präparat enthält wahrscheinlich Kohlenwasserstoffe (Amylen). Der Siedepunkt wird durch Wassergehalt erniedrigt, durch Gegenwart von Gährungsamylalkohol erhöht. — 20 ccm der 5procentigen wässrigen Lösung sollen 2 Tropfen Kaliumpermanganatlösung vor 10 Minuten nicht entfärben (Gährungsamylalkohol, Aldehyde). Dieselbe 5procentige Lösung mit Silbernitrat und etwas Ammoniak 10 Minuten im Wasserbade erwärmt, darf keine Reduction zeigen (Aldehyde)

Anwendung. Als Hypnoticum, welches angeblich die Herzthätigkeit nicht beeinflusst. Grösste Einzelgabe 4,0 g; grösste Tagesgabe 8,0 g. Der Arzt beachte, dass Amylenhydrat erst in 8—10 Th. Wasser löslich ist, verschreibe daher in Mixturen genügende Mengen von Wasser.

Die höheren Alkohole dieser Reihe sind zum Theil noch recht wenig untersucht; es mögen hier noch Erwähnung finden die folgenden, obgleich sie medicinische Verwendung nicht finden.

Normaler Octylalkohol, C_8H_{17} . OH, kommt als Essigsäureäther vor im ätherischen Oel von *Heracleum Sphondylium,* und als Buttersäureäther im Oel von *Pastinaca sativa* und *Heracleum giganteum.*

Cetylalkohol, $C_{16}H_{33}$. OH, kommt als Palmitinsäure-Cetyläther im Walrat vor und kann aus diesem durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge gewonnen werden. Er bildet eine weisse, feste Masse, die bei 55° schmilzt und unzersetzt destillirt werden kann.

Cerylalkohol, $C_{27}H_{55}$. OH, bildet als Cerotinsäure-Ceryläther das chinesische Wachs und kann aus dem letzteren durch Verseifen mit Kalihydrat gewonnen werden. Er bildet weisse, krystallinische Massen, die bei 79° schmelzen.

Melissylalkohol, $C_{30}H_{61}$. OH, ist als Palmitinsäure-Melissyläther im Bienenwachs (μέλισσα Biene) enthalten und wird aus diesem durch Verseifen mit Kalihydrat dargestellt. Er bildet weisse, krystallinische Massen, die bei 88° schmelzen.

Ungesättigte Alkohole.

Sie können von den ungesättigten Kohlenwasserstoffen in gleicher Weise abgeleitet werden wie die vorhergehenden Alkohole von den Grenzkohlenwasserstoffen. Practisches Interesse für uns hat nur der Allylalkohol $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}OH$.

Allylalkohol, C_3H_5 . OH oder $CH_2{=}CH{-}CH_2OH$.

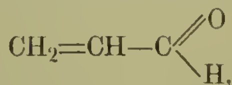
Ein Gemenge von 4 Th. Glycerin und 1 Th. Oxalsäure wird anfangs langsam, dann schnell erhitzt. Unter Kohlensäureentwickelung destillirt Allylalkohol über, der durch mehrfache Rectification rein erhalten wird (siehe Glycerin).

Der Allylalkohol ist eine farblose, leicht bewegliche, stechend (wie Senföl) riechende Flüssigkeit, die bei 96—97° siedet. Beim Behandeln mit Jodwasserstoff giebt er Allyljodid



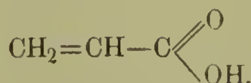
$$CH_2{=}CH{-}CH_2\boxed{OH + H}J = H_2O + CH_2{=}CH{-}CH_2J,$$

welches zur Darstellung des künstlichen Senföles benutzt wird. — Bei der Oxydation giebt er zuerst den zugehörigen Aldehyd, „das Acroleïn“



$$CH_2{=}CH{-}C\begin{matrix}{\diagup}O\\ {\diagdown}H,\end{matrix}$$

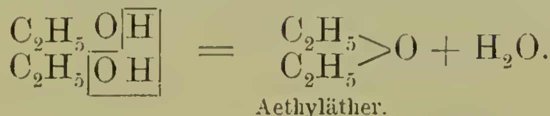
bei weiterer Oxydation Acrylsäure



$$CH_2{=}CH{-}C\begin{matrix}{\diagup}O\\ {\diagdown}OH.\end{matrix}$$

Aether.

Treten zwei Moleküle eines Alkohols unter Abspaltung eines Moleküles Wasser zusammen, so erhalten wir einen Aether

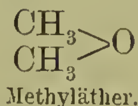


Man kann die Aether nach dieser Bildungsweise daher betrachten als die extramolekularen Anhydride der Alkohole. Ausserdem sieht man sie nach ihrer Zusammensetzung noch an als die Oxyde der Radicale, oder als Wasser, in welchem beide H-Atome durch organische Radicale ersetzt sind.

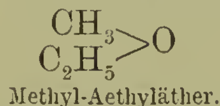


Sind beide Radicale identisch, d. h. beide Methyl-, Aethyl-, Propyl- etc. Reste, so ist der Aether ein einfacher, sind dieselben jedoch von einander verschieden, so heisst er ein gemischter

Einfacher Aether

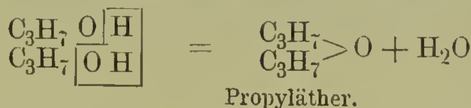


Gemischter Aether

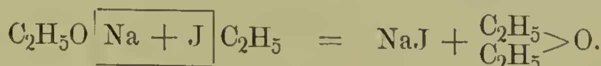


Allgemeine Bildungsweisen.

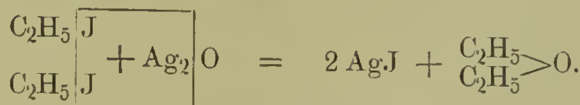
1) Aus den Alkoholen durch Einwirkung Wasser entziehender Mittel z. B. Chlorzink, Schwefelsäure, Phosphorsäure-Anhydrid.



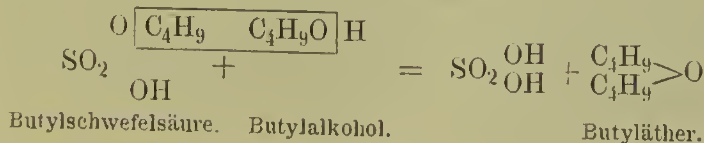
2) Durch Einwirkung von Halogenalkylen auf Natriumalkoholate.



3) Durch Einwirkung von Silberoxyd auf Alkyljodide.



4) Durch Erhitzen der Aetherschwefelsäuren mit Alkoholen.



Alle Aether sind neutrale, flüchtige, in Wasser nur wenig lösliche, brennbare Körper. Ihr Siedepunkt liegt bedeutend niedriger als derjenige der betreffenden Alkohole. Durch geeignete Agentien, schon beim Kochen mit Wasser, leichter noch beim Kochen mit wässriger Kalilauge zerfallen sie unter Wasseraufnahme wieder in Alkohol.



$$\begin{matrix} C_2H_5-O \\ C_2H_5 \diagup \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ OH \end{matrix} = 2\,C_2H_5 . OH.$$

Dieser Process, durch den ein Aether wieder in Alkohol verwandelt wird, wird Verseifung genannt und spielt in der practischen Chemie eine grosse Rolle.

Methyläther, $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > O$, wird durch Destillation von Methylalkohol mit conc. Schwefelsäure dargestellt und bildet ein ätherisch riechendes Gas, welches sich bei —20° zu einer Flüssigkeit verdichtet.

Aethyläther, $\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} > O$, *Aether,* wird durch Destillation von Aethylalkohol mit conc. Schwefelsäure gewonnen. Früher hielt man diese Verbindung, weil zu ihrer Darstellung Schwefelsäure benutzt wurde, für ein Derivat des Schwefels und nannte sie demgemäss „Schwefeläther". Seitdem das Irrige dieser Anschauung erkannt wurde, ist im wissenschaftlichen Verkehr dieser Name verschwunden; im Laienpublicum dagegen hat er sich noch erhalten.

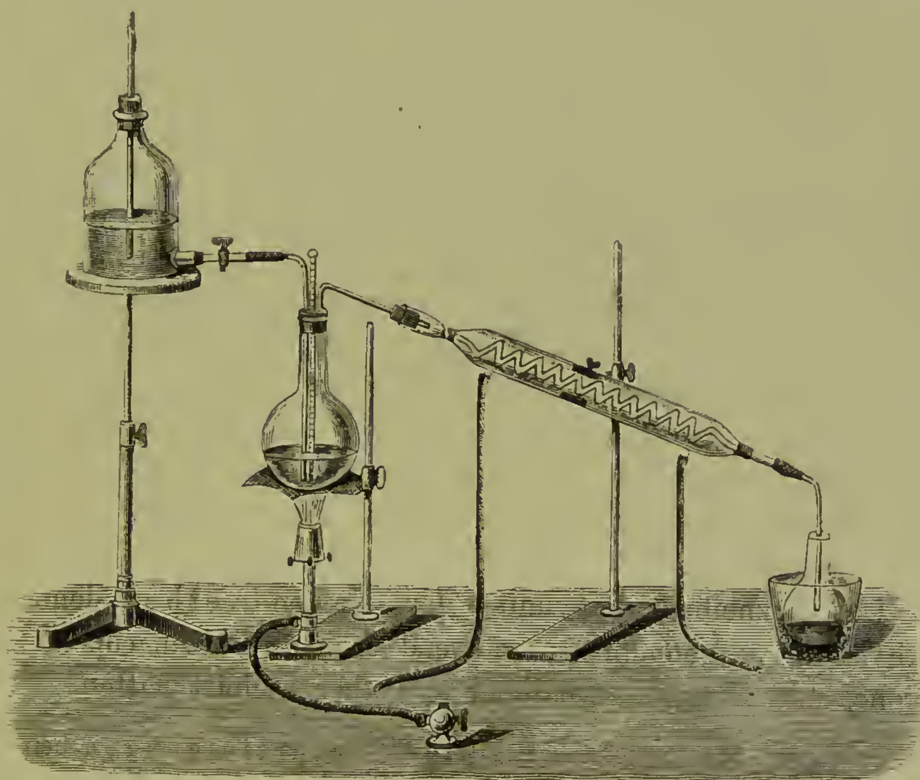
Darstellung. Eine Mischung von 9 Th. conc. Schwefelsäure und 5 Th. Alkohol von etwa 90% wird in einem Kolben, in welchen ein Thermometer eingesetzt ist, allmählig erhitzt. Sobald die Temperatur des Gemisches auf 140° gestiegen ist, lässt man aus einem höher gelegenen Gefäss einen langsamen Strom Alkohol zufliessen und regulirt den Zufluss so, dass die Temperatur zwischen 140 und 145° bleibt. — In dem Maasse, wie Alkohol zufliesst, findet Bildung von Aether statt, welcher mit dem sich zugleich bildenden Wasser entweicht, in dem Liebig'schen Kühler verdichtet wird und sich in der Vorlage sammelt. — In der Technik werden an Stelle der gläsernen Gefässe zweckmässig construirte von Kupfer und namentlich auch von Blei benutzt.

Das übergegangene Destillat enthält neben Aether und Wasser noch unveränderten Alkohol und falls die Temperatur über 145° hinausgegangen war, schweflige Säure, welche durch Zersetzung der Schwefelsäure entstand. Zur Reinigung schüttelt man das Destillat zunächst mit einer kleinen Menge dünner Sodalösung durch, welche zugleich die schweflige Säure und den

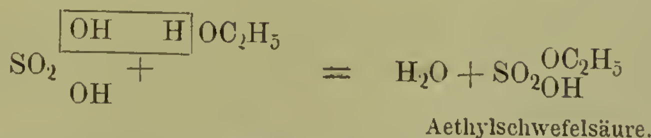
grössten Theil des Alkohols beseitigt. Die sich abscheidende Aetherschicht wird von der wässrigen Flüssigkeit durch einen Scheidetrichter getrennt, nochmals mit geringen Mengen destill. Wassers gewaschen, hierauf abgehoben, durch Schütteln mit trocknem Chlorcalcium entwässert und schliesslich aus dem Wasserbade rectificirt.

Ueber die Vorgänge bei der Aetherbildung war man lange Zeit sehr getheilter Ansicht. Gegenwärtig jedoch hat die 1852 von *Williamson* aufgestellte Theorie fast allgemeine Gültigkeit erlangt. Die Grundgedanken derselben sind nachstehende:

Fig. 20.



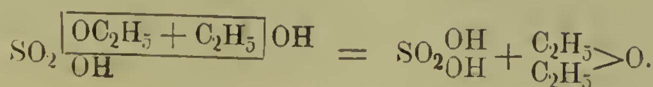
Beim Mischen von Alkohol mit Schwefelsäure bildet sich der saure Aether derselben, die Aethylschwefelsäure $SO_2{}^{OC_2H_5}_{OH}$.



$$SO_2\begin{matrix}\boxed{OH \quad H}\,OC_2H_5 \\ OH \quad + \end{matrix} = H_2O + SO_2\begin{matrix}OC_2H_5\\OH\end{matrix}$$

Aethylschwefelsäure.

Lässt man zu dieser bei höherer Temperatur (140°) Alkohol zufliessen, so wirken beide Körper auf einander ein unter Bildung von Aether und Schwefelsäure



$$SO_2\begin{matrix}\boxed{OC_2H_5 + C_2H_5}\,OH \\ OH\end{matrix} = SO_2\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + \begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\!>O.$$

Der gebildete Aether destillirt über, die regenerirte Schwefelsäure aber verbindet sich mit dem zufliessenden Alkohol wieder zu Aethylschwefelsäure, welche mit einer neuen Portion Alkohol sich wieder in Aether und Schwefelsäure umsetzt.

So schreitet die Aetherbildung continuirlich fort, bis die Schwefelsäure durch das gebildete Wasser so verdünnt ist, dass sie nicht mehr im Stande ist, Aethylschwefelsäure zu bilden, dann hört natürlich die Aetherbildung auf. — Indessen ist 1 Th. Schwefelsäure im Stande, etwa 10 Th. Alkohol in Aether zu verwandeln.

Der reine Aether bildet eine klare farblose, leichtbewegliche, sehr flüchtige und leicht entzündliche neutrale Flüssigkeit. Sein spec. Gewicht ist bei $15^0 = 0,720$. Der Siedepunkt liegt bei 35^0. Entzündet verbrennt der Aether mit starkleuchtender Flamme, seine Dämpfe sind specifisch schwerer wie Luft und äusserst leicht und auf grosse Entfernung entzündlich; mit Luft gemengt bilden sie explosive Gemenge, es ist also bei dem Umgehen mit Aether die allergrösste Vorsicht am Platze. — Interessant ist das Verhalten des Aethers Wasser gegenüber. Einerseits nämlich lösen 10 Vol. Wasser 1 Vol. Aether, andrerseits aber nehmen 36 Vol. Aether 1 Vol. Wasser auf. Für eine grosse Reihe von Körpern erweist sich der Aether als ein ausgezeichnetes Lösungsmittel. So löst er z. B. Fette und Oele, Harze, Alkaloide. Eine alkoholisch-ätherische Lösung der Schiessbaumwolle ist das in der Medicin und Photographie viel gebrauchte Collodium.

Das Arzneibuch hat unter dem Namen Aether den reinen Aethyläther aufgenommen, während frühere Pharmacopöen einen Alkohol und Wasser enthaltenden Aether recipirt hatten.

Prüfung. Man erkennt: fuselige Verunreinigungen beim Verdampfen des Aethers auf Filtrirpapier am Geruch; freie Säure an der sauren Reaction des Verdampfungsrückstandes von 5 ccm Aether; Aldehyde an der Gelbfärbung (Aldehydharz) beim Maceriren mit festem Kalihydrat; Wasserstoffsuperoxyd an der Gelbfärbung, wenn 10 ccm Aether auf 1 ccm Kaliumjodidlösung im Dunkeln während 1 Stunde einwirken gelassen wird.

Anwendung. Aether erzeugt auf die Haut gebracht durch Verdunstung Kälte. Daher wird er in der Form des Aetherspray zu lokaler Anästhesie angewendet. Der Arzt halte sich dabei stets die Feuergefährlichkeit gegenwärtig und mache eventuell auch seinen Patienten auf diese aufmerksam. Innerlich bei Ohnmachten, Collaps, krankhaften Zuständen, eventuell auch als subcutane Injection.

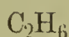
Unter dem Einfluss von Licht und Luft bilden sich in ursprünglich reinem Aether verunreinigende Substanzen, welche zum

Theil explosiv sind, nämlich: Aethylperoxyd, Wasserstoffsuperoxyd und Vinylalkohol.

Von den höheren Homologen des Aethyläthers besitzt keiner practisches Interesse für uns, weshalb wir auf ein näheres Eingehen verzichten wollen.

Nitro-Derivate.

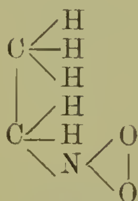
Unter Nitrokörpern verstehen wir Verbindungen, welche entstanden sind aus Kohlenwasserstoffen durch Ersetzung von H-Atomen durch die einwerthige Nitrogruppe NO_2, z. B.



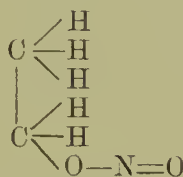


C_2H_6 $\qquad$ $C_2H_5 . NO_2$.

Isomer mit den Nitroverbindungen, also von gleicher empirischer Zusammensetzung sind die entsprechenden Aether der salpetrigen Säure. Beide Körperklassen unterscheiden sich theoretisch dadurch, dass in den Nitroderivaten der Stickstoff direct am Kohlenstoff steht, während in den isomeren Salpetrigsäureäthern die Bindung von Stickstoff und Kohlenstoff durch Sauerstoff vermittelt wird.



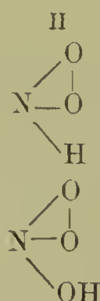
Nitroäthan.



Salpetrigsäureäthyläther.

Bedingt werden diese Verhältnisse dadurch, dass die Salpetersäure und die salpetrige Säure wahrscheinlich selbst in zwei isomeren Modificationen vorkommen, deren Zusammensetzung man sich in entsprechender Weise verdeutlichen kann:



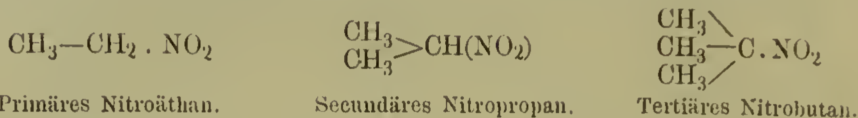




Von den unter I angeführten Säuren lassen sich die Aether der salpetrigen und Salpetersäure ableiten, von den unter II die Nitroverbindungen. Mit Zugrundelegung dieser Schemata erklärt sich die verschiedene Bindung der Nitrokörper und Salpetrigsäureäther sehr gut.

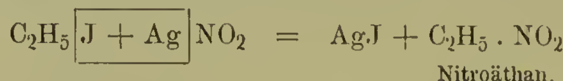
Aehnlich wie bei den Alkoholen unterscheiden wir auch bei den Nitro-

körpern primäre, secundäre und tertiäre Derivate, je nachdem die Substitution durch den Nitrorest in einer CH_3-, CH_2- oder CH-Gruppe stattfand.



Primäres Nitroäthan. Secundäres Nitropropan. Tertiäres Nitrobutan.

Darstellung. Durch directe Einwirkung von Salpetersäure auf die Kohlenwasserstoffe ist die Darstellung der Nitroderivate der Fettreihe nicht möglich, — dagegen werden die Nitrokörper der aromatischen Reihe auf diese Weise dargestellt, — indessen gelingt ihre Bildung auf einem Umwege, nämlich durch Einwirkung von Silbernitrit auf Alkyljodide, z. B.



Nitroäthan.

Bemerkenswerth ist es, dass nur das Silbernitrit Nitroproducte giebt, dass bei Einwirkung von Kaliumnitrit Salpetrigsäureäther gebildet werden, eine Thatsache, welche die Annahme zweier isomerer Modificationen der salpetrigen Säure zu stützen geeignet ist.

Die gegenwärtig bekannten Nitroverbindungen der Fettreihe sind meist Flüssigkeiten von angenehmem Geruch. Wie alle Nitroverbindungen neigen sie beim raschen Erhitzen zum Zerfall unter Explosion. Chemisch characterisiren sie sich dadurch, dass sie durch Kalilauge nicht zersetzt werden, ferner dadurch, dass die Nitrogruppe durch nascirenden Wasserstoff in die Amidogruppe NH_2 umgewandelt wird: sie gehen durch Reduction in Amine über:



Nitromethan. Methylamin.

Nitromethan, $CH_3 . NO_2$, ist eine angenehm riechende, bei 101° siedende Flüssigkeit.

Nitroäthan dem vorigen sehr ähnlich. Siedepunkt 113—114°.

Unterschieden werden können die primären, secundären und tertiären Nitrokörper durch ihr Verhalten gegen salpetrige Säure.

1) Primäre Nitrokörper werden durch salpetrige Säure in Nitrolsäuren umgewandelt



Aethylnitrolsäure.

Dieselben sind an und für sich farblos; ihre Salze dagegen sind dunkelroth gefärbt.

2) Secundäre Nitrokörper geben mit salpetriger Säure Pseudonitrole.



Propylpseudonitrol.

Die Pseudonitrole sind in festem Zustande farblos; ihre (alkoholischen oder ätherischen) Lösungen dagegen sind intensiv blau gefärbt.

3) Tertiäre Nitrokörper werden durch salpetrige Säure nicht verändert.

Diese Reactionen sind nicht blos für die Unterscheidung der Nitrokörper wichtig, sie dienen vielmehr auch dazu, die Natur eines vorliegenden Alkohols festzustellen. Man verwandelt denselben in das Jodid, macht aus diesem durch Silbernitrit einen Nitrokörper und lässt auf diesen salpetrige Säure einwirken. Auf diese Weise lassen sich primäre, secundäre und tertiäre Alkohole scharf von einander unterscheiden.

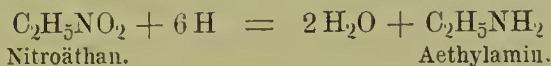
Von besonderer Wichtigkeit sind ferner gute Unterscheidungsreactionen zwischen den Nitrokörpern und den ihnen isomeren Salpetrigsäureäthern.

1) Durch Kalihydrat werden Nitrokörper nicht verändert, Salpetrigsäureäther werden durch dies Reagens in Alkohol und salpetrigsaures Kali gespalten.



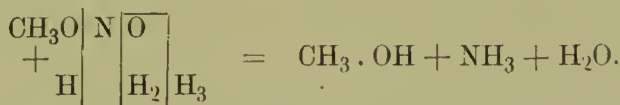
$$\begin{matrix} C_2H_5O- \\ H \end{matrix} \left| \begin{matrix} N{=}O \\ OK \end{matrix} \right. = C_2H_5 . OH + NO_2K.$$

2) Nascirender Wasserstoff führt Nitrokörper in Amine über:



$$\underset{\text{Nitroäthan.}}{C_2H_5NO_2} + 6\,H = 2\,H_2O + \underset{\text{Aethylamin.}}{C_2H_5NH_2}$$

Salpetrigsäureäther werden hierbei in Ammoniak und Alkohol umgewandelt.



$$\begin{matrix} CH_3O \\ + \\ H \end{matrix} \left| \; N \; \right| \begin{matrix} O \\ \\ H_2 \end{matrix} \Big| \, H_3 = CH_3 . OH + NH_3 + H_2O.$$

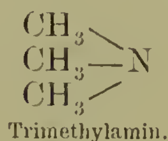
Zu bemerken wäre noch, dass eine Anzahl von Salpetrigsäureäthern, welche von bedeutender practischer Wichtigkeit sind, fälschlich mit dem Namen von Nitroverbindungen belegt werden, z. B. Nitroglycerin, Nitrocellulose, Nitromannit etc.; diese werden später Erledigung finden.

Von den Nitroverbindungen findet zur Zeit keine medicinische Anwendung.

Amine oder organische Basen.

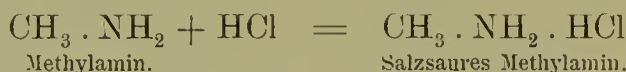
Mit diesen Namen werden Verbindungen bezeichnet, welche sich vom unorganischen Ammoniak NH_3 in der Weise ableiten, dass ein oder mehrere H-Atome desselben durch organische Radicale ersetzt sind. — Man theilt sie ein in: primäre, bei denen nur ein H-Atom durch ein Radical ersetzt ist, die mithin die einwerthige Gruppe $-NH_2$ enthalten. Man nennt diese daher auch Aminbasen, z. B. $CH_3 . NH_2$ Methylamin, secundäre, bei denen zwei H-Atome durch zwei organische Radicale ersetzt sind, die daher den zweiwerthigen (Imid) Rest $=NH$ enthalten,

dieselben heissen aus diesem Grunde auch Imidbasen, z. B. $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!NH$ Dimethylamin, endlich tertiäre oder Nitrilbasen, bei denen alle drei H-Atome durch organische Reste ersetzt sind, z. B.



Trimethylamin.

Der Character des Ammoniak ist in diesen Verbindungen vollkommen gewahrt; sie besitzen wie das Ammoniak stark basische Eigenschaften, ihre wässrigen Lösungen geben meist dieselben Reactionen wie dieses. Ihre salzsauren Salze geben mit Platinchlorid schwer lösliche und gut krystallisirende Doppelsalze. Dieselbe Uebereinstimmung mit dem unorganischen Ammoniak zeigt sich auch bei der Salzbildung. Diese geht auch bei den organischen Basen durch directe Addition derselben zu Säuren vor sich, z. B.



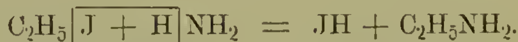
$$CH_3 . NH_2 + HCl \quad = \quad CH_3 . NH_2 . HCl$$

Methylamin. Salzsaures Methylamin.

Aus den Salzen werden die freien Basen, ebenso wie das Ammoniak, durch stärkere Basen (KOH, $Ba[OH]_2$) wieder in Freiheit gesetzt. Es unterscheiden sich jedoch die organischen Basen vom Ammoniak dadurch, dass sie brennbar sind, dass ferner ihre Salze in absolutem Alkohol meist löslich sind.

Allgemeine Bildungsweisen.

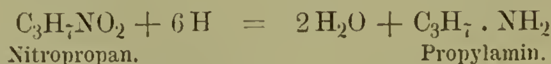
1) Durch Einwirkung von Jodalkylen auf alkoholisches Ammoniak, z. B.:



$$C_2H_5\boxed{J + H}NH_2 \ = \ JH + C_2H_5NH_2.$$

Da aber diese Reaction nur sehr langsam verläuft, also meist neben schon gebildeten Aminen noch unzersetztes Jodalkyl vorhanden ist, so bilden sich zugleich primäre, secundäre und tertiäre Basen.

Durch Reduction der Nitrokörper mit nascirendem Wasserstoff, z. B.



$$C_3H_7NO_2 + 6H \ = \ 2H_2O + C_3H_7 . NH_2$$

Nitropropan. Propylamin.

Hierbei werden nur primäre Basen erhalten.

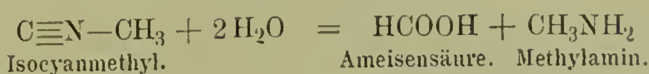
3) Aus den Säurenitrilen durch Addition von nascirendem Wasserstoff, z. B.

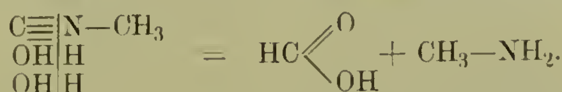


$$CH_3 . CN + H_4 \ = \ CH_3{-}CH_2 . NH_2$$

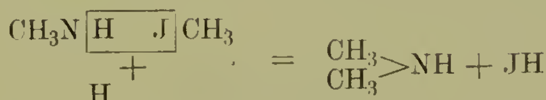
Acetonitril. Aethylamin.

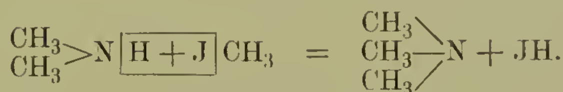
4) Aus den Isonitrilen (Aethern der Isocyanwasserstoffsäure) durch Einwirkung von Wasser, z. B.





Die secundären und tertiären Basen entstehen aus den primären durch Einwirkung von Jodalkylen, z. B.

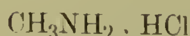


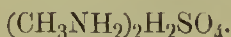


Die Körperklasse der organischen Basen ist durchaus geeignet, das lebhafteste Interesse der Mediciner zu erwecken, um so mehr, als gerade die wichtigsten der Heilmittel, die Alkaloïde, zu derselben gezählt werden müssen. Ist die Zusammensetzung der letzteren in den meisten Fällen auch noch nicht aufgeklärt und auch etwas complicirter als die der nachstehend zu besprechenden, so sind doch gerade die nachfolgenden einfachen Beispiele geeignet, das Verständniss für die späteren complicirteren Fälle anzubahnen.

Primäre Amine.

Methylamin, $CH_3 . NH_2$, kann nach allen oben angegebenen Bildungsweisen erhalten werden. Es tritt ferner als Zersetzungsproduct bei der Destillation vieler organischer Basen, z. B. Coffeïn, Morphin auf. Es ist ein farbloses, brennbares Gas von stark basischen Eigenschaften und ammoniakalischem Geruch, das bei 0° flüssig wird. In Wasser ist es ungemein leicht löslich, 1 Vol. Wasser löst bei gewöhnlicher Temperatur 1050 Vol. Methylamin. — Mit Säuren bildet es wie das Ammoniak Salze, z. B.

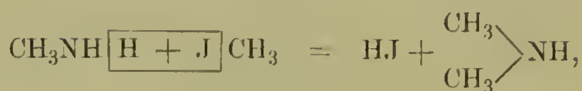




Aethylamin, $C_2H_5 . NH_2$, ist eine farblose, bei 18° siedende Flüssigkeit von analogen Eigenschaften wie Methylamin. Es ist eine ausserordentlich starke Base und verdrängt das Ammoniak (gleich Kalihydrat) aus seinen Verbindungen.

Secundäre Amine.

Dimethylamin, $(CH_3)_2NH$, entsteht durch Einwirkung von Jodmethyl auf Methylamin



$$CH_3NH\boxed{H + J}CH_3 = HJ + \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>NH,$$

ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, kann aber unterhalb $+8^0$ zu einer Flüssigkeit condensirt werden.

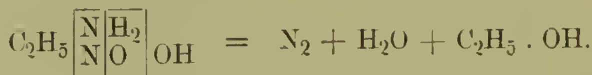
Diäthylamin, $(C_2H_5)_2NH$, ist eine in Wasser lösliche, bei 57^0 siedende Flüssigkeit.

Tertiäre Amine.

Trimethylamin, $(CH_3)_3N$, findet sich in der Natur vielfach fertig gebildet, z. B. im Kraut von *Chenopodium Vulvaria,* in den Blüthen von *Crataegus Oxyacantha* und im *Secale cornutum,* ferner in der Häringslake. Es entsteht ausserdem bei der trocknen Destillation der Knochen und ist daher ein Bestandtheil des Dippel'schen Thieröles (*Ol. animale aethereum*). Grosse Mengen werden gegenwärtig als Nebenproduct bei der Zuckerfabrikation durch Destillation der Melasse gewonnen. Es bildet eine bei 9^0 siedende, stark nach Häringslake riechende, mit Wasser leicht mischbare Flüssigkeit, welche früher unter dem unzutreffenden Namen *Propylamin* — Propylamin hat die Formel $CH_3—CH_2—CH_2NH_2$ und ist mit Trimethylamin isomer — arzneiliche Verwendung fand.

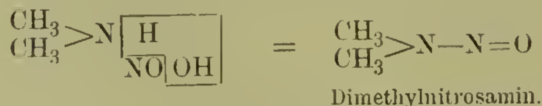
Gemeinsam haben alle primären, secundären und tertiären Amine das, dass sie aus ihren Salzen durch stärkere Basen, z. B. Kalihydrat, in Freiheit gesetzt werden können. Sie unterscheiden sich dagegen leicht durch ihr Verhalten gegen salpetrige Säure.

Primäre Amine und salpetrige Säure geben Stickstoff, Wasser und Alkohole, z. B.



$$C_2H_5\begin{matrix}N & H_2\\N & O\end{matrix}\,OH = N_2 + H_2O + C_2H_5 . OH.$$

Secundäre Amine werden durch salpetrige Säure in Nitrosamine umgewandelt, z. B.



$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>N\begin{matrix}H & \\ NO & OH\end{matrix} = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>N—N=O$$

Dimethylnitrosamin.

Tertiäre Amine werden durch salpetrige Säure nicht verändert.

Zur Gruppe der tertiären Amine gehören übrigens die wichtigsten der natürlich vorkommenden Alkaloïde, wie Chinin, Morphin, Strychnin.

Ammoniumbasen.

Die tertiären Amine haben die Eigenschaft, Alkyljodide aufzunehmen und mit ihnen krystallisirende Verbindungen zu geben, z. B.



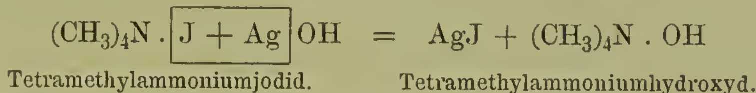
$$(CH_3)_3N + JCH_3 = (CH_3)_3N . JCH_3.$$

Diese Verbindungen sind von einigen Chemikern als blosse Anlagerungen, von anderen als feste atomistische Verbindungen bezeichnet worden, was für uns übrigens nebensächlich ist. Schreiben wir die obenstehende aber in etwas anderer Anordnung, so sehen wir sehr bald,



NH_4J Ammoniumjodid. $N(CH_3)_4J$ Tetramethylammoniumjodid.

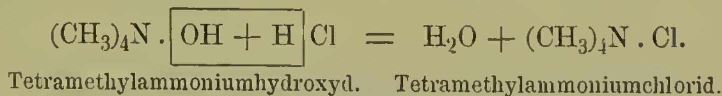
dass wir sie vom unorganischen Ammoniumjodid durch Ersetzung der Wasserstoffatome mit organischen Radicalen — hier mit CH_3-Gruppen — ableiten können. Wegen dieser Aehnlichkeit in der Zusammensetzung und wegen ihres ganzen Verhaltens hat man diese Verbindungen organische Ammoniumverbindungen genannt. Sie bilden sich aus den tertiären Aminen durch Addition von Jodalkylen und entstehen z. B. stets zugleich mit primären, secundären und tertiären Aminen bei Einwirkung von Jodalkylen auf alkoholisches Ammoniak. Sie unterscheiden sich von den Aminen aber dadurch, dass ihre Salze durch Kalihydrat nicht zerlegt werden und können auf diese Weise leicht isolirt werden. Lässt man jedoch auf die organischen Ammoniumjodide feuchtes Silberoxyd[1]) einwirken, so entstehen neue, dem wässrigen Ammoniak $NH_4 . OH$ entsprechende Basen von ähnlichen Eigenschaften wie Kalihydrat,



$$(CH_3)_4N . \boxed{J + Ag} OH = AgJ + (CH_3)_4N . OH$$

Tetramethylammoniumjodid. Tetramethylammoniumhydroxyd.

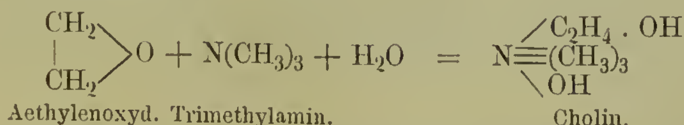
Diese bilden mit Säuren Salze unter Wasserabspaltung.



$$(CH_3)_4N . \boxed{OH + H} Cl = H_2O + (CH_3)_4N . Cl.$$

Tetramethylammoniumhydroxyd. Tetramethylammoniumchlorid.

Cholin, $C_5H_{15}NO_2$, zuerst in der Galle aufgefunden, später als Zersetzungsproduct des im Thier- und Pflanzenreiche weit verbreiteten Lecithins erkannt; ist auch identisch mit dem sogen. Amanitin aus dem Fliegenschwamme (*Agaricus muscarius*). Farblose, stark basische Masse, welche gut krystallisirende Salze bildet. Synthetisch kann es erhalten werden durch Einwirkung von Aethylenoxyd auf Trimethylamin:



$$\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \!\!> O + N(CH_3)_3 + H_2O = N \begin{cases} C_2H_4 . OH \\ \equiv (CH_3)_3 \\ OH \end{cases}$$

Aethylenoxyd. Trimethylamin. Cholin.

---

[1]) Im feuchten Silberoxyd nimmt man die Existenz des sonst nicht bekannten Silberhydroxydes $AgOH$ an.

Daher ist es als Trimethyl-Oxäthylammoniumhydroxyd aufzufassen. Es ist ungiftig, durch Wasserabspaltung aber geht es in das giftige Neurin über.

Neurin, $C_5H_{13}NO$, entsteht durch Wasserabspaltung aus Cholin, ferner neben Neuridin bei der Fäulniss von Fleisch. Nach der synthetischen Darstellung ist es Trimethyl-Vinyl-Ammoniumhydroxyd

$$N(CH_3)_3 \, . \, C_2H_3 \, . \, OH.$$

Neuridin, $C_5H_{14}N_2$, entsteht neben Neurin bei der Fäulniss des Fleisches und ist ungiftig. Isomer mit Cadaverin.

Spermin, C_2H_5N, vielleicht $C_2H_4 \, . \, NH$, bildet an Phosphorsäure gebunden einen Bestandtheil des menschlichen, bezw. thierischen Sperma. Soll anregend auf den Geschlechtstrieb wirken.

Piperazin, $C_2H_4{<}^{NH}_{NH}{>}C_2H_4$ erhalten durch Einwirkung von Aethylenbromid auf Aethylendiamin

$$\underset{\text{Aethylenbromid.}}{C_2H_4{<}\begin{array}{|c|}\hline Br + H \\ Br + H \\ \hline\end{array}}\underset{\text{Aethylendiamin.}}{{}^{HN}_{HN}{>}C_2H_4} = 2\,HBr + \underset{\text{Piperazin.}}{C_2H_4{<}^{NH}_{NH}{>}C_2H_4}$$

hat die Eigenschaft, Harnsäure reichlich zu lösen.

Putrescin, $C_4H_8(NH_2)_2$ = Tetramethylendiamin, ist in den Producten der Fäulniss von Eiweiss und Fleisch enthalten. Nicht giftig.

Cadaverin, $C_5H_{10}(NH_2)_2$ = Pentamethylendiamin, bildet sich neben dem vorigen bei der Fäulniss von Fleisch oder Eiweiss und ist ungiftig. Ist isomer mit Neuridin.

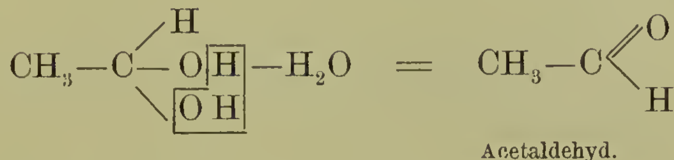
Oxydationsproducte der Alkohole.

Aldehyde.

Die Aldehyde sind die ersten Oxydationsproducte der primären Alkohole. Jeder primäre Alkohol giebt bei der Oxydation einen zugehörigen Aldehyd. Theoretisch können wir uns die Oxydation so verlaufend denken, dass die noch freien Wasserstoffatome der primär alkoholischen Gruppe $—CH_2 \, . \, OH$ in Hydroxylgruppen umgewandelt werden. Zunächst erstreckt sich diese Reaction nur auf ein H-Atom

$$CH_3 - CH_2 \, . \, OH + O = CH_3—C\begin{cases} H \\ OH \\ OH. \end{cases}$$

Da indessen an dem nämlichen C-Atom nicht mehr als eine Hydroxylgruppe stehen kann, so tritt H_2O-Abspaltung ein, und wir erhalten eine Verbindung, welche die einwerthige Gruppe $—C\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{H}$ enthält.

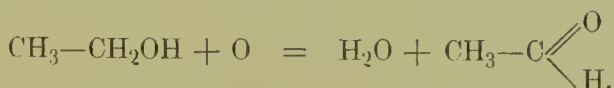


Der einwerthige Rest $—C\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{H}$ oder der Aldehydrest ist für diese Körperklasse characteristisch und jede Verbindung, welche diesen Rest enthält, muss für einen Aldehyd angesprochen werden.

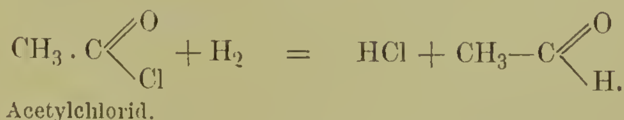
Practisch wird die Oxydation in der Weise ausgeführt, dass man die Alkohole mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure der Destillation unterwirft. Die flüchtigen Oxydationsproducte destilliren über, während Chromkaliumalaun im Rückstand bleibt. Man kann aber als Oxydationsmittel auch Kaliumpermanganat, oder ein Gemisch von Mangansuperoxyd und Schwefelsäure anwenden.

Allgemeine Bildungsweisen.

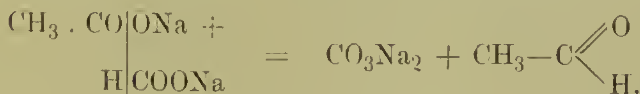
1) Durch Oxydation der primären Alkohole, z. B.



2) Durch Reduction der Säurechloride mit nascirendem Wasserstoff, z. B.



3) Durch Destillation fettsaurer Salze mit ameisensaurem Salz, z. B.

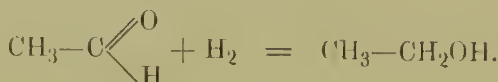


Alle Aldehyde sind Reductionsmittel; sie haben die Neigung, Sauerstoff — schon aus der Luft — aufzunehmen und dabei selbst

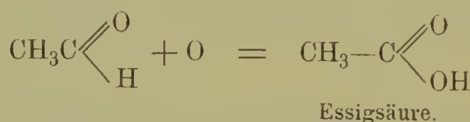
sich zu Säuren zu oxydiren. Sie reduciren daher Silbersalze zu metall. Silber (Silberspiegel, Aldehydspiegel). Ferner sind sie characterisirt durch ihre Additionsfähigkeit, d. h. durch die Fähigkeit, unter Auflösung der doppelten Bindung des Sauerstoffatomes andere Körper zu addiren.

Allgemeine Reactionen der Aldehyde.

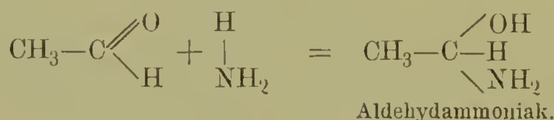
1) Durch nascirenden Wasserstoff werden sie zu Alkoholen reducirt.



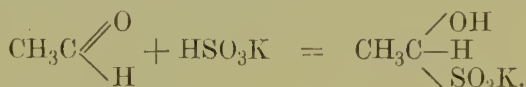
2) Durch Oxydationsmittel werden sie zu Säuren oxydirt.



3) Sie addiren leicht Ammoniak unter Bildung von Aldehydammoniaken.



4) Sie addiren saure schwefligsaure Alkalien und geben mit ihnen gut krystallisirende Verbindungen.

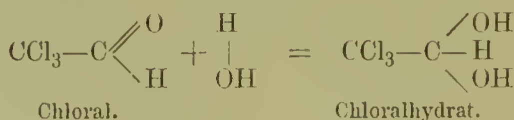


Diese Reaction ist deshalb von grosser Wichtigkeit, weil man aus den Bisulfitverbindungen durch Destilliren mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Sodalösung die Aldehyde rein darstellen kann.

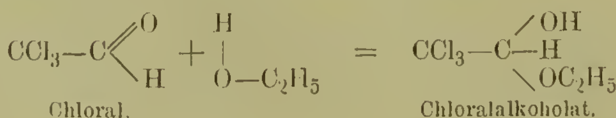
5) Sie geben durch Addition von Blausäure die Aldehydeyanhydrate, z. B.



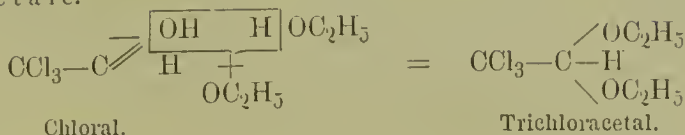
6) Sie nehmen Wasser auf und geben die Aldehydhydrate, z. B.



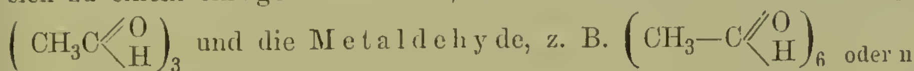
7) Sie addiren 1 Mol. Alkohol und geben die Aldehydalkoholate, z. B.



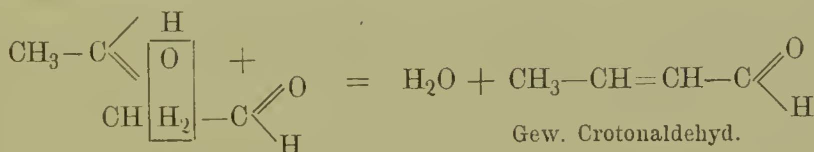
Durch Aufnahme von 2 Molekülen Alkohol entstehen unter H_2O-Austritt die Acetale.



Ferner haben die Aldehyde die Neigung, sich zu polymerisiren, d. h. ihr Molekül zu vervielfältigen. Drei, sechs oder mehr Moleküle lagern sich zu einem einzigen zusammen; es entstehen so die Paraldehyde, z. B.

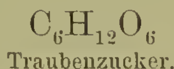


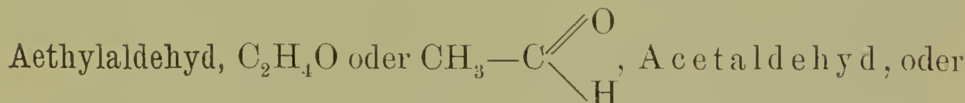
Endlich neigen die Aldehyde zur Condensation, d. h. unter dem Einflusse gewisser Agentien treten zwei oder mehrere Moleküle unter Wasserabspaltung zusammen. Die erhaltenen Producte nennt man Crotonaldehyde, z. B.



Methylaldehyd, CH_2O, Formaldehyd, bildet sich bei Oxydation des Methylalkohols, ist aber schwer zu erhalten, da er sich sofort zu Paramethylaldehyd $(CH_2O)_3$ polymerisirt. Letzterer ist eine in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche, bei 152° schmelzende, krystallinische Masse. Durch Oxydation geht sie in Ameisensäure über. Der Formaldehyd ist deshalb von bedeutendem Interesse, weil man in ihm das erste Assimilationsproduct der Pflanzen vermuthet. Die leichte Polymerisation würde die Bildung von Zucker oder Stärke erklärlich machen.







schlechthin Aldehyd, bildet sich bei der Destillation von Aethylalkohol mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure. In reinem Zustande gewinnt man ihn aus der Bisulfitverbindung durch Destillation mit Sodalösung. Grosse Mengen technischen Aldehydes bekommt man aus dem Vorlauf bei der Spiritusfabrikation (s. diese).

In reinem Zustande bildet der Aldehyd eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit von erstickendem Geruche. Er ist mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar und leicht flüchtig. Siedepunkt 21°.

Durch Oxydationsmittel, schon durch den Sauerstoff der Luft, geht er in Essigsäure CH_3COOH über. Der niedrige Siedepunkt des Aldehydes hat ihm zur Herstellung einer Spielerei geeignet erscheinen lassen. — Die sog. Liebesbarometer sind mit rothgefärbtem technischem Aldehyd gefüllt, welcher schon durch die Bluttemperatur ins Sieden geräth.

Paraldehyd, $(C_2H_4O)_3$. Lässt man auf Aldehyd bei gewöhnlicher Temperatur kleine Mengen Salzsäure oder Chlorzink einwirken, so verdreifacht er sein Molekül und geht in Paraldehyd über. Um diesen rein darzustellen, wird das Reactionsgemisch unter 0° abgekühlt. Der Paraldehyd erstarrt krystallinisch, wird durch Abpressen vom anhaftenden Aldehyd befreit und durch nachfolgende Destillation gereinigt. Er bildet eine klare, eigenthümlich aromatisch riechende Flüssigkeit, die bei + 10° erstarrt, bei + 123 bis 125° siedet. Spec. Gew. = 0,998. (Sehr wichtig für die Frage der Reinheit.) Bei gewöhnlicher Temperatur löst er sich in 8 Th. Wasser; bei höheren Temperaturen ist er viel weniger löslich; eine kalt gesättigte Lösung trübt sich daher beim Erwärmen. — Durch den Sauerstoff der Luft oxydirt er sich allmählig zu Essigsäure, reagirt also bei mangelhafter Aufbewahrung stets sauer. Durch Destillation über geringen Mengen Schwefelsäure geht er wieder in gewöhnlichen Aldehyd über.

Prüfung. Die wässrige Lösung (1 = 10) werde nach dem Ansäuern mit Salpetersäure weder durch Silbernitrat (Salzsäure) noch durch Baryumnitrat (Schwefelsäure) verändert. — Im Wasserbade sei Paraldehyd flüchtig ohne Hinterlassung eines unangenehm riechenden Rückstandes (Valeraldehyd, von fuseligem Spiritus herrührend). — 1 ccm Paraldehyd enthalte nur soviel freie (Essig-) Säure, als 1 Tropfen normaler Kalilauge entspricht.

Anwendung. Als Schlafmittel, welches angeblich den Blutdruck nicht beeinflusst. Grösste Einzelgabe 5 g; grösste Tagesgabe 10 g. Der Athem riecht nach Paraldehydgebrauch ungemein stark nach Aldehyd.

Metaldehyd, $(C_2H_4O)_n$ entsteht durch Einwirkung von Salzsäure oder Chlorzink auf unter 0° abgekühlten Aldehyd. Er bildet krystallinische weisse Massen und geht beim Erhitzen auf hohe Temperatur wieder in gewöhnlichen Aldehyd über.

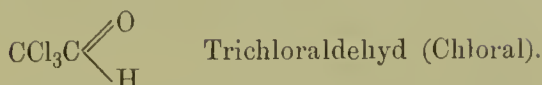
Die ausserhalb der Aldehydgruppe $C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O}{\diagdown H}$ stehenden Wasserstoffatome des Aldehyds können durch Halogene, beispielsweise Chlor, ersetzt werden; wir erhalten so die Verbindungen



Monochloraldehyd.

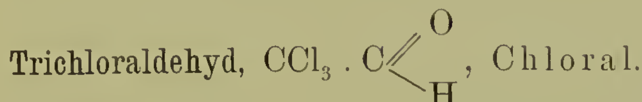


Dichloralaldehyd.



Trichloraldehyd (Chloral).

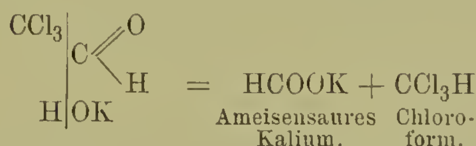
Die wichtigste von diesen ist die letzte, der unter dem Namen C h l o r a l bekannte Trichloraldehyd.



Trichloraldehyd, $CCl_3 . C\begin{matrix}O\\H\end{matrix}$, C h l o r a l.

In absoluten, stark abgekühlten Alkohol wird trocknes Chlorgas eingeleitet, so lange noch etwas absorbirt wird. Ist Sättigung eingetreten, so setzt man unter Erwärmen die Chloreinleitung fort, bis an Stelle der anfangs sich verflüchtigenden Salzsäure Chlor entweicht. Das Reactionsproduct besteht aus Chloral, Alkohol, Chloralalkoholat und vielen anderen Chlorproducten, z. B. gechlorten Acetalen, Aethylidenchlorid. Man destillirt es mit dem dreifachen Gewicht conc. Schwefelsäure, wobei bei 94° das reine Chloral übergeht. Dasselbe bildet eine farblose, ölartige Flüssigkeit von eigenthümlichem, heftig zu Thränen reizendem Geruch.

Durch Oxydation geht das Chloral in Trichloressigsäure CCl_3COOH über, bei längerer Aufbewahrung verwandelt es sich in ein festes Polymeres, „die porcellanartige Modification", welches beim Erhitzen wieder gewöhnliches Chloral liefert. Durch ätzende Alkalien wird es in Ameisensäure und Chloroform gespalten, worauf eine Darstellungsweise sehr reinen Chloroforms (*Chloroform e Chloralo*) beruht.



Bringt man das Chloral mit $^1/_{10}$ seines Gewichtes Wasser zusammen (entsprechend $CCl_3COH + H_2O$), so verbindet es sich mit diesem zu der C h l o r a l h y d r a t genannten Verbindung. Durch Umkrystallisiren aus Petroläther erhält man diese in Form harter, haltbarer Krystalle, die bei 58° schmelzen.

Chloralhydrat, $CCl_3COH . H_2O$. Wurde 1831 von *Liebig* entdeckt. 1869 erkannte *Liebreich* die schlaferregende Wirkung dieses Präparates und ermittelte zugleich die angeführten Bedingungen zur ergiebigen Darstellung des Chlorals, welches bis dahin nur in minimalen Quantitäten erhalten worden war.

Dasselbe bildet trockne, farblose, luftbeständige, durchsichtige, bei 58° schmelzende Krystalle von eigenthümlichem, bitterlich

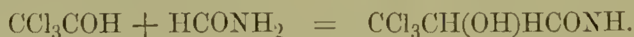
brennendem Geschmack. Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether, ziemlich leicht in fetten Oelen und Schwefelkohlenstoff, auch in 5 Th. kaltem Chloroform. Reibt man gleiche Theile Chloralhydrat und Campher, am besten unter Erwärmen, zusammen, so erhält man eine klare, ölartige Flüssigkeit, die bisweilen unter dem Namen Chloral-Campherliniment verordnet wird. Beim Erwärmen des Chloralhydrates mit Natronlauge wird es in Chloroform gespalten. Nach dem Absetzen muss sowohl das Chloroform wie die darüber stehende Flüssigkeit klar und farblos erscheinen.

Prüfung. Man erkennt: Trichloressigsäure an der sauren Reaction der 10procentigen weingeistigen Lösung; Salzsäure durch Trübung der mit Salpetersäure angesäuerten wässrigen Lösung auf Zusatz von Silbernitrat. Chloralalkoholat daran, dass es beim Erhitzen leicht entzündliche Dämpfe entwickelt.

Wirkung und **Anwendung.** In Substanz oder conc. Lösung wirkt Chloralhydrat reizend bezw. ätzend. In verdünnter Lösung fäulniss- und gährungswidrig. Innerlich wirkt es narcotisch bezw. schlaferregend. Man giebt es äusserlich als Antisepticum in der Wundbehandlung, als Chloralcampherliniment bei rheumatischen und neuralgischen Schmerzen. Innerlich als Schlafmittel. Grösste Einzelgabe 3 g. Grösste Tagesgabe 6 g. Bei Herzkranken Vorsicht! Die Ausscheidung erfolgt durch den Urin als Urochloralsäure $C_7H_{12}Cl_2O_6$. Der Urin ist linksdrehend und reducirt die Fehling'sche Lösung.

Chloralum cyanhydratum, Chloralcyanhydrat, $CCl_3CH . OH . CN$, wird durch Addition von Cyanwasserstoffsäure zu wasserfreiem Chloral gewonnen und als Ersatz des Bittermandelwassers empfohlen. Eine Lösung von 0,06 g in 10 g Wasser entspricht im Blausäuregehalte etwa dem Bittermandelwasser.

Chloralum formamidatum, Chloralformamid, $CCl_3CHO . HCONH_2$. Zur Darstellung mischt man 147 Th. wasserfreies Chloral mit 45 Th. Formamid. Unter freiwilliger Erwärmung vereinigen sich beide Flüssigkeiten zu festem Chloralformamid, welches aus Wasser von 60° umkrystallisirt wird.



$$CCl_3COH + HCONH_2 = CCl_3CH(OH)HCONH.$$

Farblose Krystalle, bei 114—115° schmelzend, in 20 Th. Wasser oder 1,5 Th. Weingeist löslich. Die wässrige Lösung wird, erhitzt, in Chloral und Formamid gespalten. Es reagire neutral und gebe beim Erhitzen keine leicht entzündlichen Dämpfe (Chloralalkoholat). Anwendung wie Chloralhydrat. Grösste Einzelgabe 4 g; grösste Tagesgabe 8 g.

Butylchloralum hydratum, Butylchloralhydrat, $CCl_3—CH_2—CH_2—CHO + H_2O$, Trichlorbutylaldehydhydrat, fälschlich „Crotonchloralhydrat“ genannt, entsteht analog dem Chloralhydrat durch Einleiten von Chlor in Aldehyd. Farblose, würzig riechende Krystalle, in Wasser schwer,

leichter in Glycerin löslich. Ist ein Anästheticum und Hypnoticum. Beeinflusst das Herz nicht.

Die höheren Homologen des Aldehyds: Propylaldehyd $CH_3—CH_2—COH$, Butylaldehyde $C_3H_7 . COH$, Amylaldehyde C_4H_9COH u. s. w. haben für uns practisches Interesse nicht.

Aldehyde ungesättigter Alkohole.

Allylaldehyd, C_3H_4O; $CH_2=CH—COH$, oder Acroleïn, entsteht bei der Oxydation des Allylalkohols, ferner beim Erhitzen der Fette und Oele. Der unangenehme, zu Thränen reizende Geruch, der beim Anbrennen der Fette auftritt, rührt von gebildetem Acroleïn her. Zur Darstellung erhitzt man 1 Th. Glycerin mit 2 Th. Kaliumbisulfat und rectificirt das Destillat nochmals über Bleioxyd.

Das Acroleïn ist eine farblose, sehr unangenehm riechende und zu Thränen reizende Flüssigkeit. Durch Oxydation geht es in Acrylsäure $CH_2=CH—COOH$ über. Durch nascirenden Wasserstoff wird es zu Allylalkohol reducirt.

Crotonaldehyd, $CH_3—CH=CH—COH$, entsteht durch Einwirkung von Salzsäure oder Chlorzink auf Aldehyd beim Erhitzen.

$$CH_3—C\begin{matrix} \diagup H \\ \diagdown \boxed{O} \end{matrix} \quad + \quad \begin{matrix} \\ CH\ \boxed{H_2}—C\begin{matrix} \diagup\!\!\diagup O \\ \diagdown H \end{matrix} \end{matrix} \quad = \quad CH_3—CH=CH—C\begin{matrix} \diagup\!\!\diagup O \\ \diagdown H. \end{matrix}$$

Er ist eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit, die durch Oxydation in Crotonsäure $CH_3—CH=CH—COOH$ übergeht.

Ketone

sind die Oxydationsproducte der secundären Alkohole; das einfachste Keton wird sich vom einfachsten secundären Alkohol herleiten. Dies ist der secundäre oder der Iso-Propylalkohol.

$$\underset{\text{sec. Propylalkohol}}{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!>\!CH . OH} + O = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!>\!C\begin{matrix} O\,\boxed{H} \\ \boxed{O\ H} \end{matrix} = H_2O + \underset{\text{Aceton oder Dimethylketon.}}{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!>\!CO}$$

Characteristisch für die Ketone ist die zweiwerthige Ketongruppe $=C=O$. In den Ketonen sind die beiden noch freien Affinitäten dieser Gruppe durch Radicale gesättigt. Sind die letzteren identisch, also z. B. beide Methyl- oder beide Aethyl- etc. Gruppen, so ist das Keton ein normales, sind die Reste verschieden, so ist das Keton ein gemischtes.

Normales Keton.	Gemischtes Keton.
$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C=O$	$\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}>C=O$
Dimethylketon.	Methyläthylketon.

Allgemeine Bildungsweisen.

1) Durch Oxydation secundärer Alkohole.

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CHOH + O = H_2O + \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C=O.$$

2) Durch Einwirkung von Säurechloriden auf zinkorganische Verbindungen, z. B.

$$\begin{matrix}CH_3CO\,|\,Cl & & CH_3\\ & + Zn & \\ CH_3CO\,|\,Cl & & CH_3\end{matrix} = ZnCl_2 + 2\,\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CO$$

Acetylchlorid. Zinkmethyl.

3) Durch Destillation von Salzen der Fettsäuren z. B. Natriumacetat:

$$\begin{matrix}CH_3CO\,|\,ONa +\\CH_3\,|\,COONa\end{matrix} = CO_3Na_2 + \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C=O$$

Die Ketone sind keine Reductionsmittel, können auch nicht ohne Zerfall des Moleküls weiter oxydirt werden. Sie haben ferner keine besondere Neigung sich zu polymerisiren, dagegen sind sie wie die Aldehyde additionsfähig und lassen sich wie diese leicht condensiren. Von practischer Wichtigkeit ist nur das Dimethylketon oder Aceton.

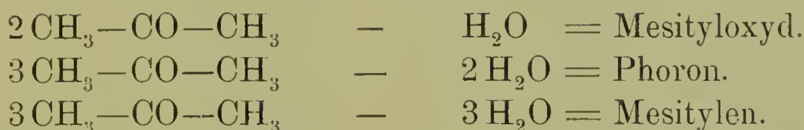
Dimethylketon, $CH_3-CO-CH_3$, oder **Aceton**, kann durch Oxydation des Isopropylalkohols oder durch Erhitzen von essigsaurem Natrium erhalten werden. Practisch wird es gewonnen als Nebenproduct bei der trocknen Destillation des Holzes. In reinem Zustande ist es eine farblose, weingeistig riechende, bei 58° siedende Flüssigkeit. Durch nascirenden Wasserstoff wird es zu Isopropylalkohol reducirt.

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CO + H_2 = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH.OH$$

Aceton. Isopropylalkohol.

Aceton kommt in geringer Menge im normalen Blut und Harn, in grösserer Menge im Harn der Diabetiker vor. Reactionen: Beim Versetzen mit Kalilauge und Jod wird Jodoform gebildet. — Fügt man zu einer acetonhaltigen Flüssigkeit etwas frisch bereitete Nitroprussidnatriumlösung, sodann Kalilauge, so nimmt die Flüssigkeit rothe Färbung an. Neutralisirt man diese rothgefärbte Lösung mit Essigsäure, so geht die Färbung in Purpurroth über.

Durch Einfluss wasserentziehender Mittel condensirt sich das Aceton leicht und zwar in verschiedenen Verhältnissen.

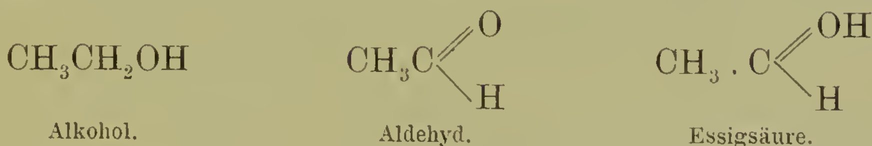


$$2\,CH_3-CO-CH_3 \quad - \quad H_2O = \text{Mesityloxyd.}$$
$$3\,CH_3-CO-CH_3 \quad - \quad 2\,H_2O = \text{Phoron.}$$
$$3\,CH_3-CO-CH_3 \quad - \quad 3\,H_2O = \text{Mesitylen.}$$

Die Bildung von Mesitylen (Trimethylbenzol) ist namentlich deswegen interessant, weil durch diese Reaction ein Uebergang von der Fettreihe zur aromatischen Reihe gegeben ist. — Das Aceton ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für viele Körper, z. B. Harze, Fette; eine Lösung von Schiessbaumwolle in Aceton heisst Acetoncollodium.

Einbasische Säuren.

Die Säuren sind die letzten Oxydationsproducte der primären Alkohole und jedem primären Alkohol entspricht eine Säure



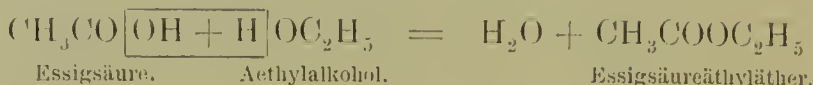
Sie characterisiren sich durch das Vorhandensein der einwerthigen Carboxylgruppe —COOH. In der organischen Chemie werden nur diejenigen Verbindungen als Säuren angesehen, welche die Carboxylgruppe enthalten. Das Wasserstoffatom der Carboxylgruppe ist gerade so beweglich und kann ebenso leicht gegen Metall ausgetauscht werden, wie die Wasserstoffatome der unorganischen Säuren:



$$\underset{\text{Essigsäure.}}{CH_3COOH} + KOH = H_2O + \underset{\text{Essigsaures Kalium.}}{CH_3COOK}$$

Aber es kann auch durch organische Reste ersetzt werden, die

dabei resultirenden Verbindungen werden Säureäther oder Ester genannt.



$$CH_3CO\boxed{OH + H}OC_2H_5 = H_2O + CH_3COOC_2H_5$$

Essigsäure. Aethylalkohol. Essigsäureäthyläther.

Die Basicität der organischen Säuren richtet sich nach der Anzahl der vorhandenen Carboxylgruppen. Darnach ist die Essigsäure einbasisch, die Bernsteinsäure dagegen zweibasisch:



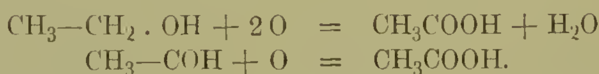
$$CH_3 . COOH \qquad \begin{matrix} CH_2—COOH \\ | \\ CH_2—COOH \end{matrix}$$

Essigsäure — einbasisch. Bernsteinsäure — zweibasisch.

Von den primären Alkoholen der Paraffinreihe leitet sich eine homologe Reihe von einbasischen Säuren ab, deren Zusammensetzung durch die Formel $C_nH_{2n}O_2$ ausgedrückt wird; man nennt sie die Reihe der Fettsäuren, weil ihre wichtigsten Glieder schon seit langer Zeit in den natürlich vorkommenden Fetten und Oelen aufgefunden wurden und ihre höheren Glieder den Fetten äusserlich ähnlich sehen.

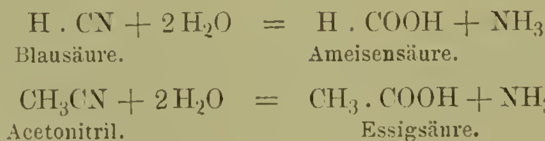
Allgemeine Bildungsweisen.

1) Durch Oxydation der primären Alkohole und der Aldehyde.



$$CH_3—CH_2 . OH + 2 O = CH_3COOH + H_2O$$
$$CH_3—COH + O = CH_3COOH.$$

2) Durch Erhitzen der Säurenitrile (Cyanide) mit Wasser.



$$H . CN + 2 H_2O = H . COOH + NH_3$$

Blausäure. Ameisensäure.

$$CH_3CN + 2 H_2O = CH_3 . COOH + NH_3$$

Acetonitril. Essigsäure.

Die Cyangruppe geht beim Erhitzen mit Wasser stets in die Carboxylgruppe über.

3) Durch Einwirkung von Kohlensäureanhydrid auf die natriumorganischen Verbindungen.



$$C_2H_5Na + CO_2 = C_2H_5 . COONa$$

Aethylnatrium. Propionsaures Natrium.

4) Durch Erhitzen der Kaliumalkoholate mit Kohlenoxyd unter Druck.



$$C_2H_5OK + CO = C_2H_5COOK$$

Kaliumäthylat. Propionsaures Kalium.

Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$.

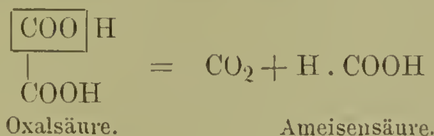
Ameisensäure	$H \,.\, CO_2H$
Essigsäure	$CH_3 \,.\, CO_2H$
Propionsäure	$C_2H_5CO_2H$
Buttersäuren	$C_3H_7 \,.\, CO_2H$
Valeriansäuren	$C_4H_9 \,.\, CO_2H$.

Laurinsäure	$C_{12}H_{24}O_2$	Myristinsäure	$C_{14}H_{28}O_2$
Palmitinsäure	$C_{16}H_{32}O_2$	Arachinsäure	$C_{20}H_{40}O_2$
Stearinsäure	$C_{18}H_{36}O_2$	Cerotinsäure	$C_{27}H_{54}O_2$.

Ameisensäure, CH_2O_2; $H \,.\, COOH$, *Acidum formicicum,* kommt fertig gebildet vor in den Ameisen, in den Brennhaaren der Nesseln, in den Nadeln der Coniferen. Früher wurde sie durch Destillation von Ameisen mit Wasser gewonnen, gegenwärtig stellt man sie künstlich durch Destillation von Oxalsäure mit Glycerin dar.

Man erhitzt gleiche Theile krystallisirter Oxalsäure und Glycerin mit 1/10 Theil Wasser auf 110° bis die Kohlensäureentwickelung aufgehört hat. Hierauf lässt man erkalten, setzt heisses Wasser hinzu und destillirt ab, so lange noch bei 110° etwas übergeht. Das Destillat enthält wässrige Ameisensäure, aus welcher man die wasserfreie Säure dadurch gewinnen kann, dass man durch Zusatz von Bleicarbonat das schwerlösliche ameisensaure Blei darstellt, dieses durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die Ameisensäure abdestillirt. Der Destillationsrückstand besteht aus Glycerin; durch Zusatz neuer Mengen Oxalsäure kann man ihn nach dem gleichen Verfahren zur Darstellung weiterer Portionen Ameisensäure benutzen.

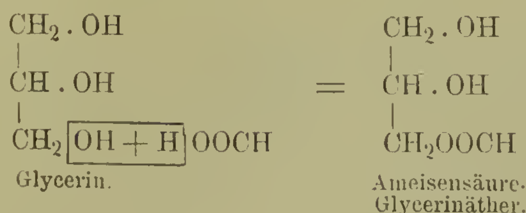
Vorgang. Unter dem Einfluss des Glycerins zerfällt die Oxalsäure in Kohlensäure und Ameisensäure; letztere verbindet sich mit dem Glycerin zu



$$\begin{array}{l} \boxed{COO}\,H \\ | \\ COOH \end{array} = CO_2 + H \,.\, COOH$$

Oxalsäure. Ameisensäure.

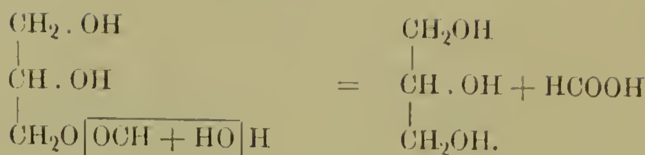
Ameisensäure-Glycerinäther, welcher durch Wasser wieder in Glycerin und



$$\begin{array}{l} CH_2 \,.\, OH \\ | \\ CH \,.\, OH \\ | \\ CH_2\,\boxed{OH + H}\,OOCH \end{array} = \begin{array}{l} CH_2 \,.\, OH \\ | \\ CH \,.\, OH \\ | \\ CH_2OOCH \end{array}$$

Glycerin. Ameisensäure-Glycerinäther.

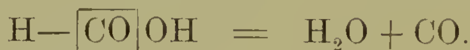
in Ameisensäure gespalten wird.



$$\begin{array}{l} CH_2.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_2O\boxed{OCH + HO}H \end{array} = \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH.OH + HCOOH \\ | \\ CH_2OH. \end{array}$$

Die reine, wasserfreie Ameisensäure ist eine farblose, stechend sauer riechende Flüssigkeit, die bei 97° siedet. Auf die Haut gebracht erzeugt sie Blasen. Bei 0° erstarrt sie zu Krystallen. Als einbasische Säure giebt die Ameisensäure nur eine Reihe von Salzen, nämlich neutrale. Dieselben werden Formiate genannt, z. B. Kaliumformiat H—COOK, Natriumformiat H—COONa. Wichtig ist das schwerlösliche Bleiformiat $(HCOO)_2Pb$.

Von ihren chemischen Eigenschaften ist zu erwähnen, dass die Ameisensäure, namentlich unter dem Einfluss wasserentziehender Mittel, zum Zerfall in Kohlenoxyd und Wasser neigt.



$$H-\boxed{CO}OH = H_2O + CO.$$

Sie ist aus diesem Grunde ein Reductionsmittel, denn das freiwerdende Kohlenoxyd hat die Tendenz Sauerstoff aufzunehmen und in CO_2 überzugehen. Quecksilber- und Silbersalze werden durch Ameisensäure beim Erhitzen zu den betreffenden Metallen reducirt.

Acidum formicicum. Das Arzneibuch hat unter diesem Namen eine 24—25procentige wässrige Lösung von Ameisensäure recipirt. Es ist eine klare, farblose Flüssigkeit von stechend saurem — nicht empyreumatischem — Geruch und sehr saurem Geschmack. Spec. Gewicht 1,060–1,063. Mit basischer Bleiacetatlösung giebt sie einen reichlichen weissen Niederschlag von schwerlöslichem Bleiformiat. — Wird die mit dem fünffachen Volumen Wasser verdünnte Säure mit gelbem Quecksilberoxyd in der Kälte gesättigt, so soll aus dem klaren, Quecksilberformiat enthaltenden Filtrat beim Erhitzen graues, pulvriges Quecksilber unter Kohlensäureentwickelung sich abscheiden. (Identität.)

Prüfung. Man erkennt in der mit 5 Th. Wasser verdünnten Säure: Salzsäure an einer Trübung mit Silbernitrat; Oxalsäure an der Trübung auf Zusatz von Ammoniak und Calciumchlorid; Blei an einer Dunkelfärbung durch Schwefelwasserstoffwasser. — Wird 1 ccm der Säure mit 5 ccm Wasser verdünnt und unter Zusatz von 1,5 g gelben Quecksilberoxydes 5 Minuten lang im Wasserbade erhitzt, so darf das Filtrat nicht sauer reagiren. Bezieht sich auf eine Verunreinigung mit Essigsäure. Nur die Ameisensäure

nämlich wird durch das Quecksilberoxyd zu Kohlensäure und Wasser oxydirt, etwa vorhandene Essigsäure bleibt unverändert.

Anwendung nur äusserlich als *Spiritus Formicarum*.

Spiritus Formicarum ist eine Auflösung von 2 Th. der officinellen Ameisensäure in 13 Th. Wasser und 35 Th. Alkohol; er enthält also 1 % wasserfreie Ameisensäure und giebt im Uebrigen alle, für diese characteristischen Reactionen. Spec. Gew. = 0,894 bis 0,898. Im Verlaufe der Aufbewahrung geht der Gehalt an freier Ameisensäure durch Bildung von Ameisensäureäthyläther etwas zurück.

Essigsäure, $C_2H_4O_2$; CH_3-COOH, *Acidum aceticum*, bildet sich stets bei der Oxydation des Aethylalkohols. Practisch wird sie nach drei verschiedenen Methoden dargestellt. 1) Durch Essigsäuregährung zuckerhaltiger Flüssigkeiten, 2) durch die sog. Schnellessigfabrikation, 3) aus den Producten der trocknen Destillation des Holzes.

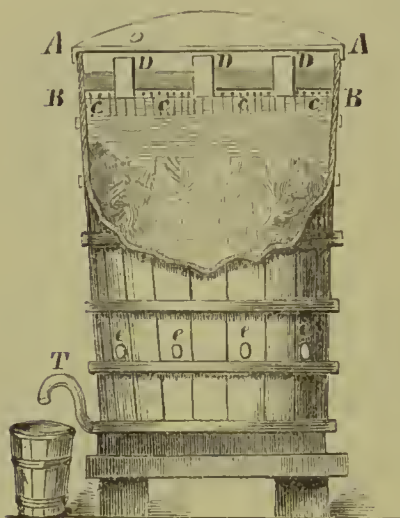
1) Durch Essigsäuregährung. Zuckerhaltige oder dünne alkoholische Flüssigkeiten, z. B. Bier, Branntwein, Wein, Fruchtsäfte werden bei 20—40° der Luft ausgesetzt. Es tritt Essigsäuregährung ein, welche durch den Pilz *Bacillus Acidi acetici* veranlasst wird. Die so erhaltene Essigsäure ist sehr schwach und wird wohl ausnahmslos direct als Speiseessig consumirt. Je nach der Natur der Rohmaterialien unterscheidet man: Weinessig, Aepfelessig, Bieressig, Himbeeressig u. s. w.

2) Schnellessigfabrikation. Etwa 3 Meter hohe und 1,5 Meter breite Fässer aus Eichenholz haben in der Nähe des Bodens die Abflussöffnung T. Oberhalb derselben sind kreisförmig in das Fass eine Anzahl von Luftlöchern *e* gebohrt, über diesen ist ein zweiter siebartig durchlöcherter, hier nicht gezeichneter Siebboden angebracht, auf welchem Holzspähne aufliegen, mit denen das Fass bis zu B gefüllt wird. B ist ein innen aufgelegter Deckel, der siebartig durchlöchert ist; in den feinen Sieblöchern hängen Bindfadenenden c, die nach unten hin frei herunterhängen, nach oben hin mit einem Knoten endigen. In dem Deckel B sind ausserdem noch einige grössere Oeffnungen, durch welche Glasröhren D hindurchgehen. Das ganze Fass ist mit dem übergreifenden Deckel A geschlossen und heisst Gradirfass oder Essigbildner (Fig. 22).

Um in diesen Essigbildnern Essig zu fabriciren, wird das ganze Fass sammt den Holzspähnen zuerst mit fertigem Essig angefeuchtet, dann giesst man alle halbe Stunden etwa 4—5 Liter Essiggut, d. h. ein Gemisch aus 1 Th. Spiritus, 5 Th. Wasser und 2 Th. Essig oberhalb des Deckels B auf. Die Flüssigkeit, welche eine Temperatur von 35° haben muss, sickert an den Bindfadenenden herunter, wird von den Holzspähnen in sehr feiner Vertheilung aufgenommen und bietet so der von den Luftlöchern *e* einströmenden und

durch die Glasröhren D wieder entweichenden Luft eine möglichst grosse Oberfläche dar. Der Alkohol wird allmählig in Essigsäure verwandelt, welche durch das Heberrohr T abfliesst. Die aus dem ersten Fass erhaltenen Producte passiren ein zweites und drittes Fass, bis die Oxydation zu Essigsäure beendet ist.

Fig. 22.



Es ist übrigens noch nicht aufgeklärt, ob bei diesem Process lediglich der Sauerstoff der Luft thätig ist, oder ob nicht auch zugleich Mikroorganismen mitwirken.

Auch die so erhaltene Essigsäure wird wohl ausschliesslich als Speiseessig zu Genusszwecken verwendet.

3) Durch trockene Destillation des Holzes. Die Verkohlung des Holzes geschieht nach zwei verschiedenen Verfahren und zwar entweder in sogenannten Meilern, wenn man die Gewinnung einer möglichst lockeren Kohle im Auge hat, oder in eisernen Retorten, wenn es sich in erster Linie um die flüchtigen Producte handelt. In letzterem Falle bleibt in den Retorten eine derbere Kohle zurück. Die in beiden Fällen erhaltenen Destillationsproducte kann man in drei Hauptgruppen eintheilen. Von den vielen, bei der Destillation des Holzes sich bildenden Verbindungen sollen hier nur die wichtigsten erwähnt werden.

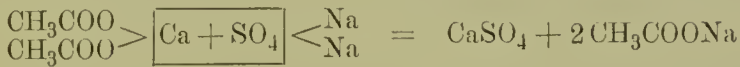
Die wichtigsten, bei der trockenen Destillation des Holzes erhaltenen Producte.

Gasförmige.		Flüssige.		Theerartige.	
Wasserstoff	H_2	Essigsäure	$C_2H_4O_2$	Benzol	C_6H_6
Ammoniak	NH_3	Methylalkohol	CH_4O	Toluol	C_7H_8
Methan	CH_4	Aceton	$(CH_3)_2CO$	Xylol	C_8H_{10}
Aethylen	C_2H_4			Naphthalin	$C_{10}H_8$
Acetylen	C_2H_2			Phenol	$C_6H_5 . OH$
Kohlenoxyd	CO			Kresol	$C_7H_7 . OH$
Kohlensäure	CO_2			Guajacol	$C_6H_4{}^{OCH_3}_{OH.}$

Selbstverständlich ist die Scheidung in der Praxis keine ganz scharfe, vielmehr enthält eine Gruppe stets geringe Mengen von Substanzen, die in die beiden anderen Gruppen gehören. — Die gasförmigen Producte werden in ihrer Gesammtheit als Leucht- oder Heizgas verwendet.

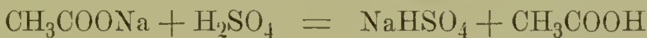
Die flüssigen Antheile kommen unter dem Namen Holzessig zur Verarbeitung und in den Handel; sie enthalten stets mehr oder weniger der theerartigen Producte aufgelöst und sind daher braun gefärbt.

Zur Verarbeitung auf Essigsäure wird der Holzessig zunächst mit Aetzkalk neutralisirt und die neutrale Flüssigkeit der Destillation unterworfen. Methylalkohol und Aceton sind flüchtig und gehen in das Destillat, im Rückstand bleibt essigsaurer Kalk. Derselbe wird in Wasser gelöst, wobei ein beträchtlicher Theil der theerartigen Verunreinigungen zurückbleibt, und mit schwefelsaurem Natrium umgesetzt. Es bildet sich unlösliches Calciumsulfat (Gips) und lösliches Natriumacetat,



$$\begin{matrix} CH_3COO \\ CH_3COO \end{matrix} > \boxed{Ca + SO_4} < \begin{matrix} Na \\ Na \end{matrix} \quad = \quad CaSO_4 + 2\,CH_3COONa$$

welches durch Eindampfen als röthlich gefärbtes Salz, Rothsalz, erhalten wird. Um aus diesem reine Essigsäure herzustellen, erhitzt man es längere Zeit auf 250—260°. Dadurch wird es nicht blos wasserfrei, sondern es verbrennen auch alle empyreumatischen Substanzen (Phenole etc.), die aus dem Theer herstammen. Eine höhere Temperatur ist zu vermeiden, weil sonst Acetonbildung eintritt, die nicht blos Verluste bedeutet, sondern unter Umständen auch zu gefährlichen Explosionen führen kann. Enthielt das Rothsalz kein Chlornatrium, so kann das daraus erhaltene trockene Natriumacetat direct mit Schwefelsäure destillirt werden; im anderen Falle muss es



$$CH_3COONa + H_2SO_4 \quad = \quad NaHSO_4 + CH_3COOH$$

vorher umkrystallisirt und dann natürlich nochmals entwässert werden. — Die Destillation geschieht aus einer gläsernen Retorte mit vorgelegtem Liebig'schen Kühler. Durch das Aufgiessen der conc. Schwefelsäure steigt die Temperatur gewöhnlich schon so hoch, dass Essigsäuredämpfe übergehen. Durch vorsichtiges Erhitzen führt man die Reaction zu Ende. In der Praxis nimmt man etwas mehr Schwefelsäure als theoretisch nöthig wäre, nämlich auf 3 Mol. Natriumacetat 2 Mol. Schwefelsäure (die Theorie verlangt 2 Mol. Natriumacetat + 1 Mol. Schwefelsäure), um die Reaction bei niedriger Temperatur auszuführen und so einer Verunreinigung des Destillates mit schwefliger Säure vorzubeugen.

Die wasserfreie Essigsäure erstarrt bei niederer Temperatur zu einer eisartigen Masse (daher Eisessig), welche bei + 17° schmilzt. Sie hat das spec. Gewicht 1,063 bei 18° und siedet bei 118°.

Acid. aceticum des Arzneibuches enthält 96 % wasserfreie Essigsäure und ist eine stechend sauer riechende, stark ätzende Flüssigkeit, die auf 0° abgekühlt erstarrt, und sich mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältniss klar mischt. Sie siedet bei etwa 117°, ihr spec. Gewicht ist = 1,064. Sie führt im Handel gleichfalls den Namen Eisessig, Acid. acetic. glaciale, und ist durch ein besonderes Lösungsvermögen ausgezeichnet. So löst sie z. B. ätherische Oele und viele organische Verbindungen mit Leichtigkeit auf. Die Dämpfe der Essigsäure sind für die Lungen ungemein

schädlich; dieselben sind auch entzündlich, fordern also nach beiden Richtungen zur Vorsicht auf.

Prüfung. Der richtige Gehalt der Essigsäure ist durch Titration festzustellen. Man erkennt: Empyreumatische Substanzen daran, dass Kaliumpermanganat entfärbt wird; Schwefelsäure durch Trübung mit Baryumnitrat; Chlor durch Trübung mit Silbernitrat; Metalle durch Fällung mit Schwefelwasserstoffwasser; Arsen durch Braunfärbung mit Zinnchlorürlösung.

Acidum aceticum dilutum enthält 30% wasserfreier Essigsäure; 5 ccm sollen nicht weniger als 26 ccm volumetrischer Kaliumhydratlösung zur Neutralisation verbrauchen. Spec. Gewicht = 1,041. Die Prüfung erfolgt wie unter Acid. aceticum angegeben.

Acetum, Essig. Unter diesem Namen hat das Arzneibuch einen nach dem Verfahren der Schnellessigfabrikation dargestellten, 6% Essigsäure enthaltenden Essig aufgenommen. — Derselbe ist eine farblose oder gelbliche Flüssigkeit von saurem Geschmack und dem eigenthümlich stechenden Geruch der Essigsäure.

Prüfung. Der Essig sei klar. — Eine Trübung könnte durch Anwesenheit von Essigälchen *(Anguilulae aceti)* bedingt sein. Man erkennt: Metalle durch Fällung mit Schwefelwasserstoff; Salpetersäure an der braunen Zone beim Ueberschichten einer Mischung von je 2 ccm Essig und conc. Schwefelsäure mit 1 ccm Ferrosulfatlösung. — Der Verdampfungsrückstand betrage nicht über 1,5% (Bieressig u. s. w. giebt mehr), derselbe schmecke nicht scharf (Pfeffer u. dergl.) und gebe eine alkalisch reagirende Asche (neutrale Reaction lässt auf freie Schwefelsäure schliessen). — Werden 20 ccm des Essigs mit 0,5 ccm Baryumnitratlösung und 1 ccm der volumetrischen Silbernitratlösung gemischt, so darf das Filtrat weder Schwefelsäure, noch Chlor enthalten, also auf neuen Zusatz von Baryumnitrat oder Silbernitrat keine Trübung mehr geben. Die geringen zugelassenen Mengen Schwefelsäure und Chlor stammen aus dem bei der Fabrikation zur Verwendung kommenden Brunnenwasser.

Anwendung. Concentrirte Essigsäure wirkt äusserlich ätzend und löst das Keratingewebe auf. Innerlich wirkt conc. Essigsäure ätzend wie eine conc. Mineralsäure. Man benutzt: *Acidum aceticum* oder *Acidum acetic. dil.* als Aetzmittel bei Hühneraugen und Warzen. Innerlich, nur in starker Verdünnung; Essigsäure regt die Verdauung an; andauernder Gebrauch stört die Verdauung. *Acetum* wird meist zu Saturationen benutzt. Essigsaure Alkalisalze werden im Organismus zu Alkalicarbonaten verbrannt, machen daher das Blut alkalisch.

Acetum pyrolignosum crudum, roher Holzessig, entsteht bei der trocknen Destillation des Holzes und enthält neben Essigsäure und Wasser hauptsächlich Aceton, Methylalkohol und die unter

den theerartigen Producten aufgeführten Substanzen, namentlich Phenole. Er ist eine braune, zugleich nach Theer und nach Essigsäure riechende Flüssigkeit von schwach bitterem, saurem Geschmack. Beim Aufbewahren scheiden sich aus ihr theerartige Substanzen ab.

Prüfung. Der mit gleichem Volumen Wasser verdünnte Holzessig werde durch Baryumnitratlösung oder Silbernitratlösung nicht mehr als opalisirend getrübt (enthalte also nur Spuren von Schwefelsäure bezw. Chlor) und durch Schwefelwasserstoff nicht verändert (Blei, Kupfer, Zink). Der Holzessig enthalte mindestens 6 % Essigsäure; 10 ccm also sollen nach Zusatz von 10 ccm der volumetrischen Kaliumhydratlösung nicht alkalisch reagiren. (Siehe Maassanalyse.)

Acetum pyrolignosum rectificatum, rectificirter Holzessig, wird durch Rectification des vorhergehenden aus gläsernen Retorten gewonnen. Er bildet eine hellgelbe, klare Flüssigkeit von saurem, theerartigem Geruch und Geschmack.

Prüfung. Er enthalte weder Schwefelsäure, Chlor noch Metalle, werde also weder durch Baryumnitrat, Silbernitrat noch durch Schwefelwasserstoff verändert. Der Essigsäuregehalt betrage mindestens 4,5 %. (Siehe Maassanalyse.) 10 ccm gereinigter Holzessig müssen 100 ccm Kaliumpermanganatlösung nach Zusatz von 10 ccm verdünnter Schwefelsäure sofort entfärben (Beweis, dass ein brenzliche Stoffe enthaltender Essig vorliegt).

Anwendung. Roher und rectificirter Holzessig finden beide auf Grund ihres Gehaltes an Phenolen äusserliche Verwendung als antiseptisches und fäulnisswidriges Mittel. Innerlich wirken sie toxisch. Der rohe Holzessig wirkt kräftiger als der gereinigte, der Letztere aber riecht etwas weniger unangenehm.

Salze der Essigsäure.

Kaliumacetat, CH_3COOK, *Kalium aceticum,* wird durch Sättigen von Kaliumbicarbonat mit Essigsäure, Eindampfen der Lösung und Eintrocknen im Wasserbade erhalten. Es ist ein weisses, glänzendes, an der Luft schnell zerfliessendes Salz von schwach alkalischer Reaction, das in 0,36 Th. Wasser und in 1,4 Th. Weingeist löslich ist. Die wässrige Lösung nimmt auf Zusatz von Ferrichloridlösung eine dunkelrothe Färbung an (durch Bildung von Ferriacetat) und giebt mit Weinsäure im Ueberschuss versetzt einen weissen krystallinischen Niederschlag von saurem weinsaurem Kalium.

Prüfung. Die 5procentige wässrige Lösung werde durch Schwefelwasserstoff (Kupfer, Blei, Zink) nicht verändert. Nach dem Ansäuern mit Salpetersäure bleibe sie auf Zusatz von Baryumnitrat klar (Abwesenheit von Schwefelsäure); auf Zusatz von Silbernitrat darf nur geringe Trübung entstehen, es sind also nur Spuren von Chloriden zulässig. — 20 ccm der 5procentigen

wässrigen Lösung dürfen durch 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht verändert werden (Blaufärbung = Eisen; Rothfärbung = Kupfer).

Liquor Kalii acetici. Enthält 33 1/3 Procent Kaliumacetat in wässriger Lösung. Spec. Gew. = 1,176—1,180. Prüfung wie *Kalium aceticum.*

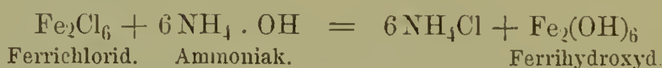
Natriumacetat, *Natrium aceticum,* $CH_3CO_2Na + 3\,H_2O$, wird durch Neutralisation von Natriumcarbonat mit Essigsäure erhalten. Farblose, in 23 Th. kaltem Wasser lösliche Krystalle. Prüfung wie *Kalium aceticum.*

Kaliumacetat und Natriumacetat werden im Organismus zu Kaliumcarbonat bezw. Natriumcarbonat verbrannt, machen daher das Blut alkalisch.

Liquor Ammonii acetici. 5 Th. Ammoniakflüssigkeit werden mit 6 Th. Acid. acetic. dil. gemischt und in einer Porzellanschale kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Nach dem völligen Erkalten wird die Lösung mit Ammoniakflüssigkeit neutralisirt und nach dem Filtriren mit so viel Wasser verdünnt, dass das spec. Gew. = 1,032—1,034 ist. 100 Th. enthalten 15 Th. Ammoniumacetat CH_3COONH_4.

Prüfung auf Metalle, Schwefelsäure und Chlor wie unter Kaliumacetat.

Liquor Ferri acetici. Zur Darstellung werden 5 Th. Ferrichloridlösung mit 25 Th. Wasser gemischt und durch 5 Th. Ammoniakflüssigkeit gefällt. Das gefällte Ferrihydroxyd



$$\underset{\text{Ferrichlorid.}}{Fe_2Cl_6} + \underset{\text{Ammoniak.}}{6\,NH_4\,.\,OH} = 6\,NH_4Cl + \underset{\text{Ferrihydroxyd.}}{Fe_2(OH)_6}$$

wird gewaschen, abgepresst und in 4 Th. Essigsäure gelöst. Die Lösung wird auf das spec. Gew. 1,087—1,091 gebracht.



$$\underset{\text{Ferrihydroxyd.}}{Fe_2(OH)_6} + \underset{\text{Essigsäure.}}{4\,(CH_3CO_2H)} = 4\,H_2O + \underset{\text{Basisches Ferriacetat.}}{Fe_2(OH)_2(CH_3CO_2)_4}$$

Seiner chemischen Zusammensetzung nach ist das Präparat im Wesentlichen eine wässrige Lösung basischem Ferriacetate $Fe_2(OH)_2(CH_3CO_2)_4$. Es ist eine rothbraune, schwach nach Essigsäure riechende Flüssigkeit. Beim Erhitzen zersetzt sie sich unter Abscheidung eines rothbraunen Niederschlages von unlöslichem basischem Eisenacetat. (Bei grossem Ueberschuss freier Essigsäure tritt die Zersetzung nicht ein.) — In einer sehr stark mit Wasser verdünnten Lösung bringt nach dem Ansäuern mit Salzsäure Kaliumferrocyanid einen blauen Niederschlag hervor (Reaction auf Ferrisalz). Enthält 4,8—5 % metallisches Eisen.

Prüfung. Man erkennt: In dem mit Wasser verdünnten und mit Salzsäure angesäuerten Präparat: Ferrosalze durch Blaufärbung auf Zusatz von Ferricyankalium. — Aus 10 ccm wird alles Eisen durch Ammoniak gefällt. Das Filtrat werde durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt (Kupfer, Blei = schwarzer N., Zink = weisser N.) und nach dem Ansäuern mit Salpetersäure weder durch Baryumnitrat (Schwefelsäure) noch durch Silbernitrat getrübt (Chlor), hinterlasse auch beim Eindampfen keinen glühbeständigen Rückstand. — 5 ccm des Präparates werden mit 10 ccm Normal-Kalilauge gemischt. Das Filtrat darf nicht alkalisch reagiren, andernfalls ist zu viel freie Essigsäure zugegen. Wegen des Eisengehaltes, s. Maassanalyse.

Bleiacetat $(CH_3COO)_2Pb$, *Plumbum aceticum*, wird durch Auflösen von Bleioxyd in verdünnter Essigsäure erhalten. Das neutrale Salz krystallisirt aus schwach essigsaurer wässriger Lösung mit 3 Mol. Wasser in Form farbloser, glänzender, durchscheinender, rhombischer Säulen.

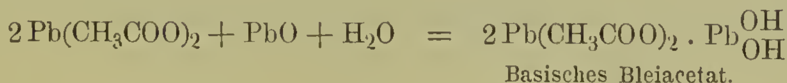
An der Luft geben die Krystalle etwas Essigsäure ab — sie riechen nach Essigsäure — und bedecken sich mit einer Schicht von unlöslichem basischem Bleicarbonat. Sie sind in 2,3 Th. Wasser oder in 29 Th. Weingeist löslich. Die wässrige Lösung schmeckt süsslich adstringirend (daher Bleizucker) und giebt mit Schwefelwasserstoff schwarzes Schwefelblei PbS, mit Schwefelsäure weisses Bleisulfat $PbSO_4$, mit Kaliumjodid gelbes Bleijodid PbJ_2.

Prüfung. In 10 Th. Wasser löse sich das Bleiacetat entweder klar oder nur schwach opalisirend auf; starke Trübung würde ungehörigen Gehalt an Bleisubcarbonat anzeigen. — Die wässrige Lösung gebe mit Ferrocyankalium einen rein weissen Niederschlag. Bläuliche Färbung würde Eisen, röthliche Kupfer anzeigen.

Plumbum aceticum crudum, Bleizucker, wird technisch durch Auflösen von Bleiglätte in Holzessig gewonnen.

Prüfung. 1 Th. des Salzes darf mit 3 Th. Wasser eine opalisirende Lösung geben, in welcher jedoch durch Ferrocyankalium kein gefärbter Niederschlag entstehen darf (Eisen oder Kupfer).

Basisches Bleiacetat ist in dem *Liquor Plumbi subacetici*, Bleiessig, Bleiextract, enthalten. Zur Darstellung des letzteren werden 3 Th. Bleiacetat mit 1 Th. Bleiglätte und 0,5 Th. Wasser so lange im Wasserbade erwärmt, bis das Gemisch eine röthlich-weisse oder weisse Farbe angenommen hat. Hierauf setzt man noch 9,5 Th. vorher ausgekochtes Wasser hinzu, erwärmt kurze Zeit und lässt dann erkalten. Die in einem gut verschlossenen Gefässe abgesetzte Flüssigkeit wird filtrirt und durch Verdünnen mit Wasser auf das spec. Gew. 1,235—1,240 gebracht. Der chemische Vorgang ist ein sehr einfacher; neutrales Bleiacetat verbindet sich mit Bleioxyd und Wasser zu basischem Bleiacetat.



$$2\,Pb(CH_3COO)_2 + PbO + H_2O \quad = \quad \underset{\text{Basisches Bleiacetat.}}{2\,Pb(CH_3COO)_2 \,.\, Pb^{OH}_{OH}}$$

Der Bleiessig bildet eine farblose Flüssigkeit von süssem adstringirendem Geschmack und alkalischer Reaction (Unterschied von neutralem Bleiacetat). Schwefelwasserstoff fällt daraus schwarzes Schwefelblei PbS, Natriumhydrat weisses Bleihydroxyd $Pb(OH)_2$, das im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich ist. — Auf Zusatz von Ferrichlorid entsteht unter Abscheidung von Bleichlorid eine Mischung von röthlicher Farbe. Es werden nämlich gebildet Ferriacetat und Ferrihydroxyd.

Prüfung. Der mit Essigsäure angesäuerte Bleiessig soll auf Zusatz von Ferrocyankalium einen rein weissen Niederschlag geben. Bei Anwesenheit von Kupfer würde der Niederschlag durch Bildung von Ferrocyankupfer $FeCy_6Cu_2$ röthlich gefärbt erscheinen.

Der Bleiessig zieht aus der Luft ungemein leicht Kohlensäure an und trübt sich dann unter Bildung von basisch kohlensaurem Blei. Er ist daher in nicht zu grossen, bis unter den Stopfen gefüllten, gut verschlossenen Gefässen vorsichtig aufzubewahren. Anwendung ausschliesslich äusserlich, besonders zur Bereitung von Bleiwasser = *Aqua Plumbi.*

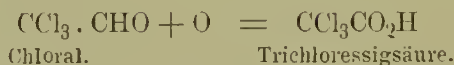
Zinkacetat, $(CH_3COO)_2Zn$, *Zincum aceticum*, wird durch Auflösen von Zinkoxyd oder Zinkcarbonat in verdünnter Essigsäure erhalten. Aus der schwach essigsauren Lösung krystallisirt das Salz in weissen glänzenden Schuppen mit 2 Mol. H_2O.

Es ist in 3 Th. Wasser von gewöhnlicher Temperatur, auch in 36 Th. Weingeist löslich. Die wässrige Lösung reagirt schwach sauer und nimmt auf Zusatz von Ferrichlorid eine tiefrothe Färbung an (durch Bildung von Ferriacetat); — auf Zusatz von Kalilauge entsteht ein weisser Niederschlag von Zinkhydroxyd $Zn(OH)_2$, der im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich ist; aus dieser alkalischen Lösung fällt durch Schwefelwasserstoff weisses Schwefelzink ZnS. (Magnesiumhydroxyd würde in Kalilauge unlöslich sein.)

Prüfung. Aus der 10procentigen wässrigen Lösung soll durch Schwefelwasserstoff ein rein weisser Niederschlag (ZnS) gefällt werden (Kadmium fällt gelb, Kupfer schwarz, Blei braun, Eisen schwarz). Die vom Schwefelzink abfiltrirte Flüssigkeit darf keinen feuerbeständigen Rückstand hinterlassen (Alkalien oder Erden) und beim gelinden Erwärmen mit conc. Schwefelsäure keine schwarze Färbung annehmen. Dieselbe könnte von empyreumatischen organischen Substanzen herrühren, auch von anderen organischen Säuren, z. B. Weinsäure.

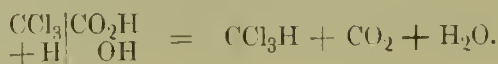
Monochloressigsäure, $CH_2ClCOOH$, *Acidum monochloro-aceticum*, wird durch Einwirkung von Chlor auf Essigsäure erhalten und bildet sehr leicht lösliche, hygroscopische Krystalle, die bei 62° schmelzen und bei 178° sieden. Die Säure wird in conc. Lösung bisweilen als Aetzmittel bei Warzen oder Hühneraugen benutzt, es ist jedoch Vorsicht anzuempfehlen!

Trichloressigsäure, *Acidum trichloraceticum*, CCl_3CO_2H, wird durch Oxydation von Chloralhydrat mit rauchender Salpetersäure und nachfolgender Destillation dargestellt.



$$\underset{\text{Chloral.}}{CCl_3 . CHO + O} = \underset{\text{Trichloressigsäure.}}{CCl_3CO_2H}$$

Farblose, leicht zerfliessliche Krystalle, in Wasser, Weingeist und Aether leicht löslich. Schmelzp. 55°, Siedep. 195°. Die Säure zerfällt beim Destilliren mit Wasser oder Natriumcarbonat oder Natronlauge in Chloroform und Kohlensäure



$$\begin{array}{l|l} CCl_3 & CO_2H \\ +H & OH \end{array} = CCl_3H + CO_2 + H_2O.$$

Ein freie Salzsäure enthaltendes Präparat wird daran erkannt, dass die 10proc. Lösung durch Silbernitrat sofort stark getrübt wird. Anwendung als Aetzmittel.

Propionsäure, $C_3H_6O_2 = CH_3-CH_2-COOH$, entsteht durch Oxydation des normalen Propylalkohols oder durch Reduction der Milchsäure mit Jodwasserstoffsäure



$$\underset{\text{Milchsäure.}}{CH_3-CH(OH)COOH} + 2\,HJ = J_2 + H_2O + CH_3-CH_2-COOH.$$

Sie bildet eine der Essigsäure sehr ähnliche Flüssigkeit, welche bei 140° siedet. In Wasser ist sie in jedem Verhältnisse löslich. Findet keine medicinische Verwendung.

Buttersäuren, $C_4H_8O_2$.

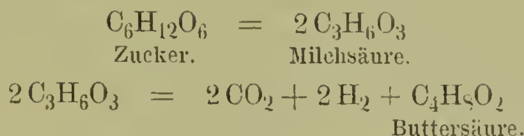
Es sind 2 Isomere möglich und bekannt:



$$\underset{\text{Normale Buttersäure.}}{CH_3-CH_2-CH_2COOH} \qquad \underset{\text{Isobuttersäure.}}{{}^{CH_3}_{CH_3}{>}CH\,.\,COOH}$$

Die normale Buttersäure oder Gährungsbuttersäure kommt als Buttersäure-Glycerinäther im Butterfett vor. Sie entsteht ferner bei der Buttersäuregährung aus Zucker, Stärke und Milchsäure, oder durch Oxydation von normalem Butylalkohol.

Darstellung. Man versetzt eine Zuckerlösung mit saurer Milch, faulem Käse und Kreidepulver und lässt bei 30—35° gähren. Es bildet sich zunächst Milchsäure, bezw. milchsaurer Kalk, der bei weiterem Stehen in buttersauren Kalk sich umwandelt.



$$\underset{\text{Zucker.}}{C_6H_{12}O_6} = \underset{\text{Milchsäure.}}{2\,C_3H_6O_3}$$

$$2\,C_3H_6O_3 = 2\,CO_2 + 2\,H_2 + \underset{\text{Buttersäure.}}{C_4H_8O_2}$$

Der buttersaure Kalk wird durch Schwefelsäure zersetzt und die freie Buttersäure über Chlorcalcium destillirt. — Sie ist eine ölige, ranzig riechende Flüssigkeit, die bei —12° fest wird und bei 163° siedet. Sie ist in Wasser löslich, wird aber aus ihrer Lösung durch Salze abgeschieden (ausgesalzen). Von den Salzen ist das Calciumsalz wichtig $(C_4H_7O_2)_2Ca\,. + H_2O$, welches in kaltem Wasser löslicher ist als in heissem.

Isobuttersäure, $(CH_3)_2CH\,.\,COOH$, kommt in freiem Zustande im Johannisbrod, den Früchten von *Siliqua dulcis*, vor und kann durch Oxydation des Isobutylalkohols erhalten werden. Sie ist der normalen Buttersäure sehr ähnlich, mischt sich aber nicht

mit Wasser und siedet bei 154°. Ihr Calciumsalz $(C_4H_7O_2)_2Ca + 5 H_2O$ ist in heissem Wasser löslicher als in kaltem.

Beide Säuren finden keine medicinische Verwendung.

Valeriansäuren, $C_5H_{10}O_2$. Von den 4 möglichen Isomeren haben für uns nur 2 practisches Interesse.

Die normale Valeriansäure, $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$, wird durch Oxydation des normalen Amylalkohols erhalten. Sie siedet bei 184—185° und ist der Buttersäure ähnlich; sie löst sich aber nur schwer in Wasser. Wird medicinisch nicht verwendet.

Die Isovaleriansäure oder die gewöhnliche Valeriansäure, *Acidum valerianicum*, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2COOH$, ist in freiem Zustande in der Wurzel von *Valeriana officinalis* und *Angelica officinalis* enthalten und wurde früher durch Destillation der Baldrianwurzel mit Wasser gewonnen. Gegenwärtig wird sie durch Oxydation des Isoamylalkohols (Gährungsamylalkohols) mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure dargestellt. Sie bildet eine ölige Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, welche bei 175° siedet und äusserlich stark ätzend wirkt. In Wasser ist sie schwer löslich. Ihre Salze haben wie diejenigen der höheren Säuren dieser Reihe fettartigen Habitus. Sie besitzen ein glänzendes Aussehen und fühlen sich fettig an. Medicinische Verwendung finden bisweilen: *Bismutum valerianicum*, *Zincum valerianicum*, *Chininum valerianicum*.

Capronsäure, $C_6H_{12}O_2$, kommt in freiem Zustande im Schweiss, als Glycerinäther in einigen Fetten, z. B. im Cocosfett und in der Ziegenbutter, vor. Die normale Säure siedet bei 205° und besitzt unangenehmen schweissartigen Geruch.

Die höheren Fettsäuren.

Die wichtigsten der höheren Fettsäuren bilden entweder in freiem Zustande, oder in Form von Fettsäure-Glycerinäthern den Hauptbestandtheil der natürlich vorkommenden Fette und Oele des Thier- und Pflanzenreiches. Sie sind bei gewöhnlicher Temperatur sämmtlich fest, in Wasser so gut wie unlöslich und nicht destillir-

bar. Aus Alkohol und Aether können sie krystallisirt werden. Sie werden aus den Fetten und Oelen dargestellt, indem man dieselben mit Kali- oder Natronlauge, oder mit Kalkmilch verseift. Die resultirenden Kali-, Natron- oder Kalkseifen werden durch Säuren zerlegt, worauf sich die in Wasser unlöslichen Fettsäuren abscheiden. Man erhält auf diese Weise stets Gemenge verschiedener Fettsäuren, welche durch geeignete Operationen, z. B. Umkrystallisiren oder fractionirtes Fällen getrennt werden (s. Glycerin).

Laurinsäure, $C_{12}H_{24}O_2$, kommt als Glycerinäther im Ol. Lauri (von *Laurus nobilis*) vor, ferner in Cocostalg und in den Pichurimbohnen. Weisse, bei 43° schmelzende Nadeln.

Myristinsäure, $C_{14}H_{28}O_2$, als Glycerinäther im Ol. Nucistae (von *Myristica moschata*), ferner im Cocostalg und im Walrat. Bei 54° schmelzende Krystallblättchen.

Palmitinsäure, $C_{16}H_{32}O_2$, neben Stearinsäure und Oelsäure in allen animalischen und vegetabilischen Fetten, im japanischen Wachs, im Walrat und im Bienenwachs. Bei 62° schmelzende Krystallschuppen.

Stearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$, ist an Glycerin gebunden in den meisten, namentlich den festen Fetten (Talg) vorhanden. Sie bildet weisse, bei 69° schmelzende Blättchen. Die im Handel vorkommende Stearinsäure, *Acidum stearinicum*, *Stearin*, ist ein Gemenge von Stearinsäure und Palmitinsäure und dient besonders zur Kerzenfabrikation. In der Medicin findet sie zur Bereitung einiger Salben Anwendung.

Arachinsäure, $C_{20}H_{40}O_2$, kommt als Glycerinäther in der Butter und namentlich in dem Arachidenöl (von *Arachis hypogaea*) vor. Kleine glänzende, bei 75° schmelzende Blätter.

Cerotinsäure, $C_{27}H_{54}O_2$, kommt in freiem Zustande im Bienenwachs und im Carnaubawachs vor; als Cerotinsäure-Cerylather bildet sie den Hauptbestandtheil des chinesischen Wachses. Körnige, bei 78° schmelzende Krystalle.

Ungesättigte Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$.

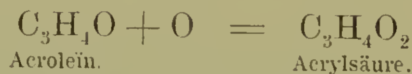
Acrylsäure	$C_3H_4O_2$
Crotonsäuren	$C_4H_6O_2$
Oelsäure	$C_{18}H_{34}O_2$
Erucasäure	$C_{22}H_{42}O_2$.

Die Säuren dieser Reihe sind als Oxydationsproducte der ungesättigten Alkohole aufzufassen. Sie unterscheiden sich von den Fettsäuren durch eine Differenz von $-2H$. In Betreff ihrer Constitution kann man sich vorstellen, dass zwei Kohlenstoffatome untereinander doppelt gebunden sind, z. B.



Von practischer Wichtigkeit ist in der ganzen Reihe eigentlich nur die Oelsäure.

Acrylsäure, $C_3H_4O_2$; $CH_2=CH-COOH$, wird durch Oxydation des zugehörigen Aldehydes, des Acroleïns erhalten.



Sie ist eine der Essigsäure ähnliche, bei 139—140° siedende Flüssigkeit.

Crotonsäure, $C_4H_6O_2$, wird durch Oxydation des Crotonaldehydes erhalten und ist in verschiedenen isomeren Modificationen bekannt.

Oelsäure, $C_{18}H_{34}O_2$, *Acidum oleïnicum, Oleïn,* kommt als Oelsäureglycerinäther in den meisten Fetten und Oelen vor. Namentlich die flüssigen Fette, d. h. die Oele, sind besonders an Oelsäureglycerinäther reich; fettes Mandelöl ist beinahe reiner Oelsäureglycerinäther. Zur Darstellung von Oelsäure werden meist fette Oele verarbeitet; grosse Quantitäten aber werden auch als Nebenproduct bei der Stearinfabrikation erhalten.

Die Oelsäure bildet ein farbloses Oel, das bei $+4^0$ erstarrt und dann bei $+14^0$ wieder schmilzt. In reinem Zustande ist sie geruchlos und röthet Lackmuspapier nicht. An der Luft absorbirt sie, namentlich wenn sie nicht ganz rein ist, lebhaft Sauerstoff und reagirt dann sauer und nimmt gelbliche Färbung an. Mit Basen giebt sie Salze, die denen der Fettsäuren ganz ähnlich sind. Die

Salze der Alkalien und alkalischen Erden heissen Seifen. Das Bleisalz, durch seine Löslichkeit in Aether characterisirt, ist die Grundlage verschiedener Pflaster.

Bringt man die Oelsäure mit wenig salpetriger Säure zusammen — schüttet man z. B. Kupferschnitzel in ein Reagensrohr, übergiesst dieselben mit kalter Salpetersäure und schichtet Oelsäure darauf — so erfährt sie eine eigenthümliche Umwandlung. Sie geht nämlich in die isomere feste **Elaïdinsäure** über. Diese Reaction ist von dem Arzneibuche zur Prüfung vieler fetter Oele benutzt worden; sie heisst kurzhin die Elaïdinprobe.

Erucasäure, $C_{22}H_{42}O_2$, ist als Glycerinäther im fetten Oele des schwarzen und des weissen Senfes enthalten und bildet lange, bei 33—34° schmelzende Nadeln.

Der Oelsäure sehr ähnlich sind zwei noch wenig untersuchte Säuren, die Leinölsäure und die Ricinusölsäure.

Leinölsäure, kommt als Glycerinäther in allen trocknenden Oelen, z. B. Leinöl, Mohnöl, Hanföl, Nussöl vor. Sie bildet ein gelbliches Oel. Durch salpetrige Säure wird sie nicht verändert. Sie ist ein Gemisch mehrerer Säuren der Formel $C_{18}H_{32}O_2$ und $C_{18}H_{30}O_2$.

Ricinusölsäure, $C_{18}H_{34}O_3$, kommt als Glycerinäther im Ricinusöl vor und bildet ein farbloses, bei 0° erstarrendes Oel. Durch salpetrige Säure geht sie in feste Ricinelaïdinsäure über.

Ester.

Unter Estern oder Säureäthern versteht man Verbindungen, welche sich von Säuren in der Weise ableiten, dass die vertretbaren Wasserstoffatome derselben durch Radicale (Alkylreste) ersetzt sind.


CH_3COOH

Essigsäure.


$CH_3COOC_2H_5$

Essigsäure-Aethylester.

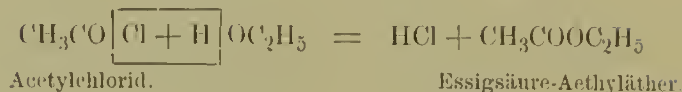
Man kann diese Verbindungen mit den Salzen vergleichen und sie als Salze auffassen, in denen an Stelle von Metall organische Reste stehen.


CH_3COONa

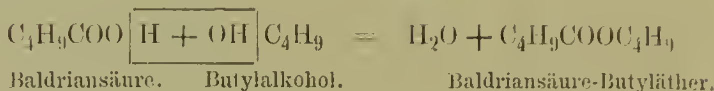

$CH_3COOC_2H_5$.

Allgemeine Bildungsweisen.

1) Durch Einwirkung von Säurechloriden auf Alkohole.



2) Durch Einwirkung von Säuren auf Alkohole.



3) Durch Einwirkung von Alkyljodiden auf die Silbersalze der Säuren, z. B.



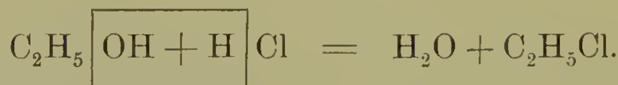
Die am häufigsten angewendete Methode ist die unter Nr. 2 angeführte. Die Aetherbildung nach dieser Reaction wird beschleunigt durch Anwesenheit wasserentziehender Mittel, z. B. H_2SO_4, HCl.

Ester der unorganischen Säuren.

Die Ester der Halogenwasserstoffsäuren haben wir bereits als Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe besprochen; sie lassen sich eben ihrem Ursprunge nach in mehrfacher Weise betrachten. Das Monochloräthan C_2H_5Cl ist unzweifelhaft ein Chlorderivat des Aethans und kann ja aus diesem durch directe Chlorirung auch erhalten werden. Andererseits aber lässt sich dieser Körper auch als Aethyläther der Chlorwasserstoffsäure auffassen,

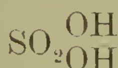


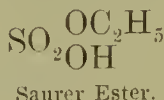
und die Bildungsweise desselben aus Alkohol und Salzsäure erweist die Richtigkeit auch dieser Auffassung



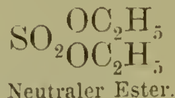
Ester der Schwefelsäure.

Als zweibasische Säure wird die Schwefelsäure auch zwei Reihen von Estern geben, nämlich s a u r e und n e u t r a l e.



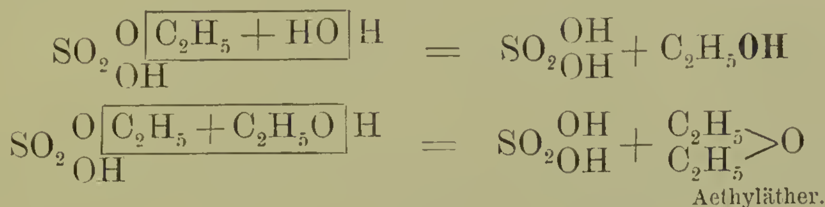


Saurer Ester.



Neutraler Ester.

Von besonderer Wichtigkeit sind namentlich die unter dem Namen der Aetherschwefelsäuren bekannten sauren Ester. Dieselben entstehen durch Einwirkung von Schwefelsäure auf die Alkohole. Beim Erhitzen mit Wasser zerfallen sie wieder in Schwefelsäure und Alkohole, beim Erhitzen mit Alkohol geben sie Aether, z. B.



Die Aetherschwefelsäuren oder Schwefelsäureäther werden in der physiologischen Chemie sehr häufig als „gepaarte Schwefelsäure" aufgeführt.

Von practischer Wichtigkeit ist namentlich der saure schwefelsaure Aethyläther, auch Aethylschwefelsäure genannt.

Aethylschwefelsäure, $SO_2{}^{OC_2H_5}_{OH}$ entsteht durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Aethylalkohol, auch durch Addition von Aethylen zu Schwefelsäure. Sie bildet Salze, indem das H-Atom der Schwefelsäure gegen Metall ausgetauscht wird. Das äthylschwefelsaure Baryum ist in Wasser löslich und unterscheidet sich dadurch vom gewöhnlichen Baryumsulfat.

Die Aethylschwefelsäure ist ein nie fehlender Bestandtheil der *Mixtura sulfurica acida.*

Ester der Salpetersäuren.

Salpetersäureäthyläther, $C_2H_5 . NO_3$. Destillirt man Aethylalkohol mit Salpetersäure, so wird die letztere zum Theil zersetzt und man erhält ein Gemenge von Salpetrigsäure-Aethyläther, Aldehyd, Essigsäure u. s. w. Setzt man jedoch dem Gemisch etwas Harnstoff zu, so wird die Zersetzung vermieden und man erhält einen reinen Salpetersäureäthyläther. Derselbe bildet eine farblose, angenehm riechende, bei 86° siedende Flüssigkeit. Beim raschen Erhitzen explodirt er sehr leicht.

Salpetrigsäure-Aethyläther, $C_2H_5 . NO_2$, Aethylnitrit, erhält man durch Destillation von Alkohol mit Salpetersäure und Kupferspähnen. Das Kupfer reducirt die Salpetersäure zu salpetriger

Säure, diese verbindet sich mit dem Alkohol zu Salpetrigsäureäther. Derselbe ist eine angenehm, apfelähnlich riechende Flüssigkeit, die bei +16° siedet. Das Arzneibuch hat unter dem Namen *Spiritus Aetheris nitrosi* eine Salpetrigsäure-Aethyläther enthaltende Flüssigkeit aufgenommen.

Spiritus Aetheris nitrosi, versüsster Salpetergeist.

Darstellung. 3 Th. Salpetersäure werden mit 5 Th. Weingeist vorsichtig überschichtet und ohne umzuschütteln 2 Tage zur Seite gestellt. Alsdann wird die Mischung im Wasserbade aus einer Glasretorte destillirt und das Destillat in einer Vorlage aufgefangen, welche 5 Th. Weingeist enthält. Die Destillation wird unterbrochen, sobald gelbe Dämpfe auftreten. Das Destillat wird mit gebrannter Magnesia neutralisirt, darauf nach 24 Stunden aus dem Wasserbade rectificirt, bis 8 Th. übergegangen sind.

Wie unter Salpetersäure-Aethyläther angegeben ist, wird bei der Einwirkung auf Alkohol die Salpetersäure reducirt und man erhält neben den Oxydationsproducten des Alkohols Salpetrigsäure-Aethyläther. Da gleichzeitig etwas salpetrige Säure übergeht, so ist das Neutralisiren mit Magnesiumoxyd und das Rectificiren vorgeschrieben.

Der versüsste Salpetergeist bildet eine farblose, oder gelbliche Flüssigkeit von angenehmem ätherischem Geruch und süsslich brennendem Geschmack. Spec. Gewicht = 0,840—0,850. Er lässt sich klar mit Wasser mischen und ist ein Gemenge von Salpetrigsäure-Aethyläther, Alkohol, Aldehyd und Essigsäure-Aethyläther. Das Vorhandensein von salpetriger Säure zeigt sich dadurch, dass beim Mischen mit concentrirter, frischbereiteter Ferrochloridlösung eine dunkelbraune Färbung entsteht.

Unter dem Einfluss von Licht, Luft und Feuchtigkeit neigt er zu Zersetzung.

Der Arzt vermeide es, dieses Präparat mit solchen Stoffen zu verordnen, welche mit salpetriger Säure in Wechselwirkung treten z. B. Jodkalium, Antipyrin.

Salpetrigsäure-Amyläther, $C_5H_{11} \cdot NO_2$. *Amylium nitrosum.* Amylnitrit. Zur Darstellung sättigt man Amylalkohol mit Salpetrigsäure-Anhydrid und destillirt nach mehrtägigem Stehen das gebildete Amylnitrit ab. Das Destillat wird durch gebrannte Magnesia oder Natriumbicarbonat entsäuert, mit Wasser gewaschen und dann über Chlorcalcium destillirt.

Das Amylnitrit siedet bei 97—99° und ist eine gelbliche,

neutrale, klare Flüssigkeit von gewürzhaftem Geschmack und fruchtartigem Geruche. In Wasser ist es so gut wie unlöslich, mit Alkohol und Aether ist es in jedem Verhältnisse mischbar. Entzündet verbrennt es mit gelb leuchtender, russender Flamme. Durch Licht, Luft und Feuchtigkeit wird es allmählig zersetzt und nimmt dabei unter Bildung von Salpetersäure und salpetriger Säure saure Reaction an. Spec. Gewicht 0,87—0,88. Das Arzneibuch schreibt für die Aufbewahrung Lichtschutz vor.

Prüfung. 5 ccm Amylnitrit dürfen die Alkalität einer Mischung von 0,1 ccm Ammoniakflüssigkeit und 1 ccm Wasser nicht aufheben, widrigenfalls das Präparat zu sauer ist. — 1 ccm Amylnitrit, mit einer Mischung aus 1,5 ccm Silbernitratlösung und 1,5 ccm absolutem Alkohol nach Zusatz einiger Tropfen Ammoniakflüssigkeit gelinde erwärmt, darf weder eine braune, noch eine schwarze Färbung hervorrufen. Dieselbe würde auf Verunreinigung durch aldehydartige Verbindungen (Valeraldehyd) deuten.

Anwendung. Beschleunigt, zu 1—3 Tropfen eingeathmet, die Herzthätigkeit. Vorsicht!

Von Aethern unorganischer Säuren wäre noch der Borsäureäthyläther $BO_3(C_2H_5)_3$ zu erwähnen. Er bildet sich beim Erhitzen von Borsäure mit Aethylalkohol und besitzt die Eigenschaft, mit grüngesäumter Flamme zu verbrennen. Aus diesem Grunde benützt man diese Verbindung zum Nachweis der Borsäure.

Ester organischer einbasischer Säuren.

Von allen Estern einbasischer Säuren mit den uns bisher bekannten einatomigen Alkoholen ist der Essigsäureäthyläther der wichtigste.

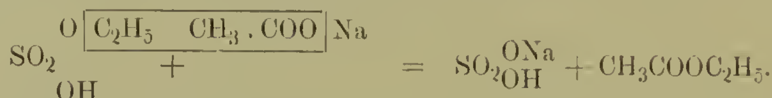
Essigsäureäthyläther, $CH_3COOC_2H_5$, *Aether aceticus*, Essigäther.

Die Darstellung geschieht meist in der Weise, dass man entwässertes Natriumacetat mit Aethylschwefelsäure destillirt. 10 Th. entwässertes Natriumacetat werden in einem Kolben, der mit einem Liebig'schen Kühler in Verbindung steht, mit einer erkalteten Mischung von 15 Th. engl. Schwefelsäure und 6 Th. Weingeist übergossen. Die Reaction geht sogleich vor sich — schon ohne künstliche Erwärmung destillirt Essigäther über — und wird durch gelindes Erwärmen zu Ende geführt. Die Destillation geschieht am besten aus dem Wasserbade, indessen kann man sie auch mit einiger Vorsicht recht gut auf einem Sandbade, ja selbst über freiem Feuer ausführen.

Der Vorgang ist folgender: Schwefelsäure und Aethylalkohol vereinigen sich zu Aethylschwefelsäure.



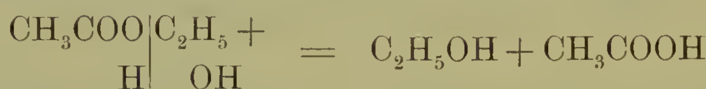
Die Aethylschwefelsäure setzt sich mit essigsaurem Natrium zu saurem schwefelsaurem Natrium und Essigsäureäthyläther um.



Das Destillat ist Essigäther mit geringen Mengen Alkohol, Essigsäure, Wasser, unter Umständen (wenn man zu hoch erhitzt hatte) auch schwefliger Säure. Man schüttelt es mit geringen Mengen sehr dünner Sodalösung zweimal aus, wodurch Säuren und Alkohol beseitigt werden, hebt die ätherische Schicht ab, entwässert sie durch trocknes Chlorcalcium und rectificirt sie aus dem Wasserbade.

Der Essigäther ist eine klare farblose, neutrale, leicht flüchtige Flüssigkeit von angenehm erfrischendem Geruche. Er soll zwischen 74 und 76° sieden, sein spec. Gewicht = 0,900—0,904 sein. Mit Weingeist und Aether ist er in jedem Verhältniss klar mischbar. 10 Vol. Wasser lösen 1 Vol. Essigäther, umgekehrt lösen 36 Vol. Essigäther 1 Vol. Wasser.

In wasserfreiem Zustande ist der Essigäther fast unbegrenzt haltbar, schon geringe Mengen Feuchtigkeit aber disponiren ihn zur Zersetzung in Essigsäure und Alkohol; er reagirt in diesem

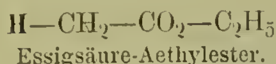
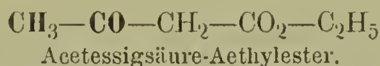


Falle sauer. Wie der Aether, so ist auch der Essigäther leicht entzündlich; seine Dämpfe geben mit Luft explosive Gemenge, daher Vorsicht!

Prüfung. Der Essigäther röthe blaues Lackmuspapier nicht sofort, enthalte also keine freie Säure (Essigsäure). — Werden gleiche Raumtheile Essigäther und Wasser kräftig zusammengeschüttelt, so darf die wässrige Schicht nicht mehr als um 1/10 ihres Volumens zunehmen. (Grössere Zunahme würde auf Verfälschung mit Weingeist schliessen lassen.) Wird 1 Raumtheil Essigäther auf 1 Raumtheil conc. Schwefelsäure geschichtet, so zeige sich keine gefärbte Zone. (Verunreinigungen, von fuselhaltigem Weingeist herrührend.)

Anwendung. Als belebendes Mittel äusserlich zum Riechen z. B. bei Ohnmachten, innerlich zu wenigen Tropfen in Zuckerwasser.

Acetessigsäure-Aethylester, $CH_3 . CO . CH_2CO_2C_2H_5$, Acetessigester, entsteht durch Einwirkung von Natrium auf Essigsäure-Aethylester nach einem etwas complicirten Vorgange. Kann aufgefasst werden als Essigsäure-Aethylester, in welchem ein H—-Atom der CH_3-Gruppe durch den Acetylrest CH_3CO— ersetzt ist:

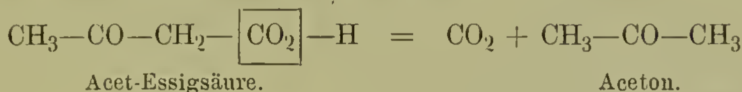
$$H—CH_2—CO_2—C_2H_5 \qquad CH_3—CO—CH_2—CO_2—C_2H_5$$

Essigsäure-Aethylester. Acetessigsäure-Aethylester.

Farblose, angenehm äpfelartig riechende Flüssigkeit, bei 181° siedend. In Wasser nur wenig löslich; die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt.

Dient in der synthetischen Chemie zu vielen wichtigen Synthesen z. B. zur Darstellung des Antipyrins.

Die freie Acetessigsäure, $CH_3CO—CH_2—CO_2H$, Acetyl-Essigsäure, Di-acetsäure findet sich zuweilen im Harn. Sie ist sehr zersetzlich, zerfällt z. B. sehr leicht in Aceton und Kohlensäure:



$$CH_3—CO—CH_2—\boxed{CO_2}—H = CO_2 + CH_3—CO—CH_3$$

Acet-Essigsäure. Aceton.

Sie zeigt daher die Reactionen des Acetons (Jodoform-Bildung, Färbung mit Nitroprussidnatrium). Ausserdem wird sie als die Muttersubstanz des Acetons im Blut und Harn angesehen. Die wässrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violett.

Die Ester der höheren Fettsäuren besitzen einen Geruch, der auffallend an denjenigen vieler Früchte erinnert. Sie dienen daher zur Fabrikation sog. Fruchtessenzen. Ob das Aroma der Früchte durch die Anwesenheit dieser Ester bedingt wird, ist bisher noch nicht mit Bestimmtheit nachgewiesen.

Aepfeläther: 1 Th. Isovaleriansäureamylester und 8 Th. Weingeist.
Ananasäther: 1 Th. Buttersäureäthylester und 8 Th. Weingeist.
Aprikosenäther: Buttersäureamylester und Amylalkohol.
Birnenäther: Essigsäureamylester, Essigäther und Weingeist.
Erdbeeräther: Essig- und Buttersäureäthylester, Essigsäureamylester.

Einige höhere Ester kommen fertig gebildet in den Wachsarten und im Walrat vor.

Der Walrat, *Cetaceum*, besteht aus **Palmitinsäurecetyläther** $C_{16}H_{31}O_2 . C_{16}H_{33}$, das chinesische Wachs aus **Cerotinsäureceryläther** $C_{27}H_{53}O_2 . C_{27}H_{55}$. Das Bienenwachs ist ein Gemenge von Cerotinsäure $C_{27}H_{54}O_2$ und **Palmitinsäuremelissyläther** $C_{16}H_{31}O_2 . C_{30}H_{61}$.

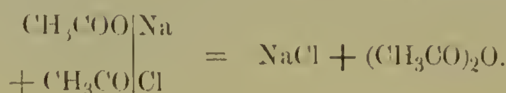
Säureanhydride.

Dieselben leiten sich von organischen Säuren dadurch ab, dass zwei Moleküle unter Wasseraustritt sich vereinigen. Die Abspaltung des Wassers geschieht aus den Elementen der Carboxylgruppen, z. B.



$$\begin{matrix} CH_3CO\,\boxed{O\,H} \\ CH_3CO\;O\,\boxed{H} \end{matrix} = H_2O + \begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix}\!\!>O, \text{ Essigsäureanhydrid.}$$

Essigsäureanhydrid $(CH_3CO)_2O$, das wichtigste aller Säureanhydride, entsteht durch Destillation von Natriumacetat mit Acetylchlorid.



$$\left.\begin{array}{r}CH_3COO \\ +\ CH_3CO\end{array}\right|\begin{array}{l}Na \\ Cl\end{array} \quad = \quad NaCl + (CH_3CO)_2O.$$

Es ist eine farblose, bewegliche, stechend riechende Flüssigkeit, die bei 137 ° siedet und mit Wasser wieder Essigsäure bildet.

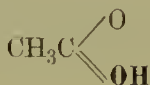


$$(CH_3CO)_2O + H_2O \quad = \quad 2\,CH_3COOH.$$

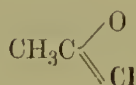
Man verwechsle das Essigsäureanhydrid nicht mit der wasserfreien Essigsäure CH_3COOH! Es findet bis jetzt keine Verwendung in der Medicin.

Säurechloride.

Die Hydroxylgruppe in der Carboxylgruppe der Säuren kann durch Halogene ersetzt werden. Von practischer Wichtigkeit ist namentlich die Ersetzung der Hydroxylgruppe durch Chlor. Die so entstehenden Verbindungen heissen Säurechloride, z. B.



Essigsäure.



Acetylchlorid.

Bildungsweise. Man erhitzt die wasserfreien Säuren mit Chlorphosphor.



$$3\,CH_3COOH + PCl_3 \quad = \quad PO_3H_3 + 3\,CH_3COCl.$$

Die Säurechloride sind ungemein reactionsfähige Körper. Mit Alkoholen z. B. geben sie Ester, durch Einwirkung von Ammoniak entstehen aus ihnen Säureamide; durch Erhitzen mit organischen Salzen bilden sich die Säureanhydride. Sie finden bis jetzt keine Verwendung in der Medicin.

Acetylchlorid, CH_3COCl, entsteht durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Essigsäure und bildet eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit, die bei 55 ° siedet. Mit Wasser setzt sie sich zu Essigsäure um.

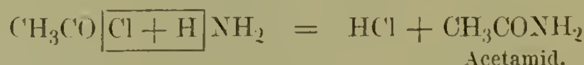


$$CH_3COCl + HOH \quad = \quad HCl + CH_3COOH.$$

Säureamide.

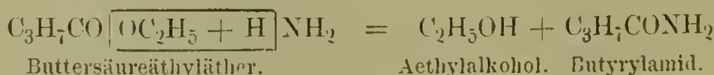
Leiten sich von Säuren dadurch ab, dass die in der Carboxylgruppe stehende Hydroxylgruppe OH durch den Rest des Ammoniaks NH_2, den Amidorest, ersetzt wird.

1) Durch Einwirkung von Ammoniak auf Säurechloride, z. B.



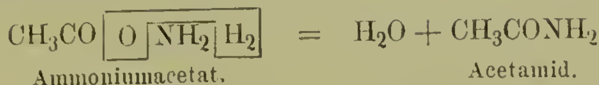
$$CH_3CO\boxed{Cl + H}NH_2 \quad = \quad HCl + \underset{\text{Acetamid.}}{CH_3CONH_2}$$

2) Durch Einwirkung von Ammoniak auf Säureäther (Ester), z. B.



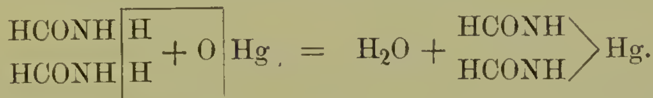
$$\underset{\text{Buttersäureäthyläther.}}{C_3H_7CO\boxed{OC_2H_5 + H}NH_2} \quad = \quad \underset{\text{Aethylalkohol.}}{C_2H_5OH} + \underset{\text{Butyrylamid.}}{C_3H_7CONH_2}$$

3) Durch Destillation der Ammoniaksalze organischer Säuren, z. B.



Formamid, $HCONH_2$, wird entweder durch Destillation von ameisensaurem Ammon oder durch Behandeln von Ameisensäureäthyläther mit alkoholischem Ammoniak gewonnen und bildet eine farblose, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Flüssigkeit, die bei 192—195° unter theilweiser Zersetzung siedet. Dient zur Darstellung von *Chloralum formamidatum*.

Hydrargyrum formamidatum, Quecksilberformamid $(HCONH)_2Hg$. Das Formamid hat schwach saure Eigenschaften; ein H-Atom der NH_2-Gruppe ist gegen Metall, z. B. Quecksilber, ersetzbar.



Das obige Präparat ist bisher nur in wässriger Lösung erhalten worden. Man stellt dieselbe dar, indem man frisch gefälltes, gut ausgewaschenes Quecksilberoxyd in Formamid auflöst. Die wässrige Lösung giebt mit Eiweiss keine unlösliche Verbindung, wird auch durch Natronlauge nicht zersetzt; Schwefelammonium aber fällt schwarzes Quecksilbersulfid HgS aus. Die Lösungen des Quecksilberformamides werden durch das Tageslicht zersetzt, müssen daher vor Licht geschützt aufbewahrt werden. Sie finden medicinische Anwendung zu subcutanen Injectionen.

Acetamid, CH_3CONH_2, wird durch Destillation von essigsaurem Ammon gewonnen und bildet grosse nadelförmige Krystalle, die bei 79° schmelzen und bei 222° sieden. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und verbindet sich mit Quecksilberoxyd gleichfalls zu wasserlöslichem Quecksilberacetamid $(CH_3CONH)_2Hg$, welches in Krystallen erhalten worden ist.

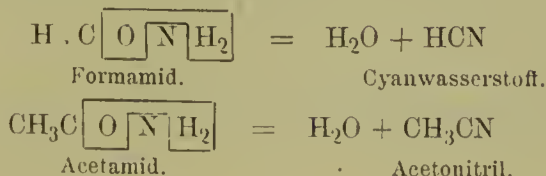
Säurenitrile oder Säurecyanide.

Dieselben sind characterisirt durch das Vorhandensein der einwerthigen Gruppe —CN. Sie sind ungemein wichtige Verbindungen, weil sie namentlich den Aufbau höherer organischer Verbindungen ermöglichen.

Ihre allgemeine Formel ist R—CN, wobei R ein beliebiges einwerthiges Radical bedeutet.

Allgemeine Bildungsweisen.

1) Durch Destillation der Säureamide, z. B.

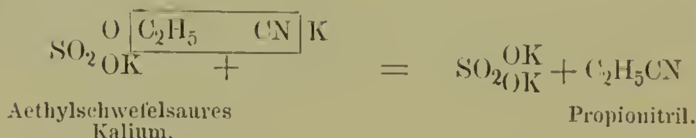


2) Durch Einwirkung von Jod-Radicalen (Alkyljodiden), auf Cyankalium, z. B.



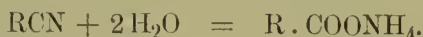
$$CH_3J + KCN = KJ + CH_3CN$$
Acetonitril.

3) Durch Destillation ätherschwefelsaurer Salze mit Cyankalium, z. B.



$$SO_2{}^{O\,C_2H_5\ CN\,K}_{OK} + = SO_2{}^{OK}_{OK} + C_2H_5CN$$
Aethylschwefelsaures Kalium. Propionitril.

Alle Cyanide gehen beim Kochen mit Wasser (am besten unter Zusatz von etwas Säure oder Alkali) in Säuren über, indem die Cyangruppe in die Carboxylgruppe verwandelt wird.



$$RCN + 2\,H_2O = R.COONH_4.$$

Formonitril, HCN, ist die schon mehrfach abgehandelte Blausäure. Durch Einwirkung von Wasser geht diese in Ameisensäure HCOOH über.

Acetonitril, CH_3CN, wird durch Destillation von Acetamid mit Phosphorsäureanhydrid erhalten und ist eine angenehm riechende, bei 82° siedende Flüssigkeit. Beim Behandeln mit Wasser giebt sie Essigsäure.

Knallsäure, Nitroacetonitril $CH_2(NO_2)CN$, ist in freiem Zustande nicht bekannt. Das knallsaure Quecksilber (Knallquecksilber) $CHg(NO_2)CN$ entsteht beim Erwärmen einer Mischung von Alkohol, Salpetersäure und Mercurinitrat. Es ist eine höchst gefährliche, leicht explodirende Verbindung, die zur Füllung von Zündhütchen etc. angewendet wird.

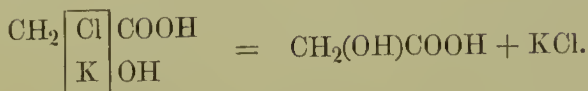
Oxysäuren.

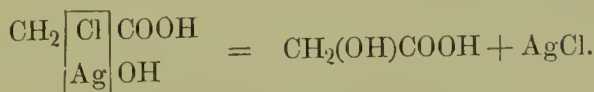
Sie leiten sich von Säuren dadurch her, dass ein ausserhalb der Carboxylgruppe stehendes H-Atom durch die Hydroxylgruppe OH ersetzt wird. Dadurch erhalten diese Verbindungen zugleich einen alkoholischen Character; sie sind zugleich Säuren, weil sie die Carboxylgruppe enthalten, und Alkohole, weil alkoholische Gruppen in ihnen enthalten sind; z. B. leitet sich von der Essigsäure eine Oxyessigsäure (Glycolsäure) $CH_2(OH)COOH$ ab. Dieselbe enthält neben der Carboxylgruppe —COOH noch die primär alkoholische Gruppe $—CH_2.OH$. Die alkoholischen Gruppen folgen auch in diesen Verbindungen den allgemeinen Reactionen, d. h. die primären werden bei der Oxydation in die Aldehydgruppe $—C\genfrac{}{}{0pt}{}{/\!\!/O}{\backslash H}$ und weiterhin in die Carboxylgruppe $—C\genfrac{}{}{0pt}{}{/\!\!/O}{\backslash OH}$ verwandelt, die secun-

dären gehen in die Ketongruppe $=C=O$ über, die tertiären bleiben unverändert.

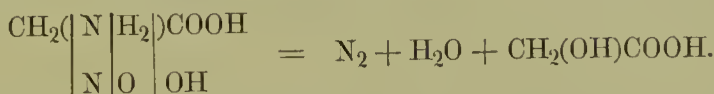
Allgemeine Bildungsweisen.

1) Durch Behandeln der gechlorten Fettsäuren mit Wasser, Kalihydrat oder feuchtem Silberoxyd, z. B.

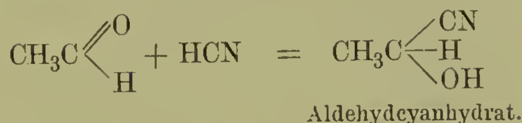


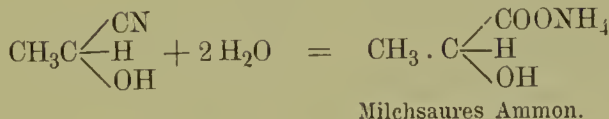


2) Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidosäuren.

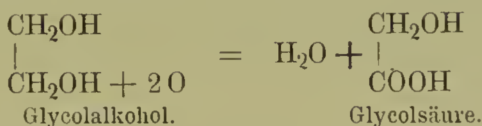


3) Durch Kochen der Aldehydcyanhydrate mit Wasser.





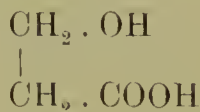
4) Durch theilweise Oxydation der 2atomigen Alkohole, z. B.



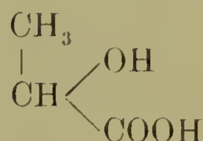
Von den Oxysäuren der einbasischen Säuren sind eigentlich nur die beiden möglichen Oxypropionsäuren (Milchsäuren) von practischer Wichtigkeit. Die der Ameisensäure $H.COOH$ entsprechende Oxysäure $HO-COOH$ haben wir bereits im unorganischen Theile als Metakohlensäure besprochen.

Oxyessigsäure, $C_2H_4O_3 = CH_2.(OH)COOH$, Glycolsäure, wird durch Oxydation des Glycolalkohols, oder durch Einwirkung von Kalilauge auf Monochloressigsäure, oder durch Behandeln von Amidoessigsäure (Glycocoll) mit salpetriger Säure erhalten. Sie bildet farblose, leicht zerfliessliche Krystalle und ist für uns ohne practische Wichtigkeit.

Oxypropionsäuren, $C_3H_6O_3$, Milchsäuren. Von der Propionsäure $CH_3—CH_2—COOH$ müssen sich theoretisch 2 verschiedene Oxysäuren ableiten lassen, je nachdem die Ersetzung eines H-Atomes durch die OH-Gruppe in dem CH_3-Rest oder in den CH_2-Rest stattfindet. Den beiden möglichen Säuren würden demnach folgende Formeln zukommen:



Aethylenmilchsäure.



Aethylidenmilchsäure.

Den Namen Aethylenmilchsäure führt die eine deswegen, weil sie den Aethylenrest $—CH_2—CH_2—$ enthält, die andere heisst Aethylidenmilchsäure, weil in ihr der Aethylidenrest $CH_3—CH=$ vorhanden ist. Ausser diesen beiden ist noch eine, theoretisch nicht vorhergesehene Milchsäure bekannt, die sog. Para- oder Fleischmilchsäure, welche jedoch noch wenig bekannt ist.

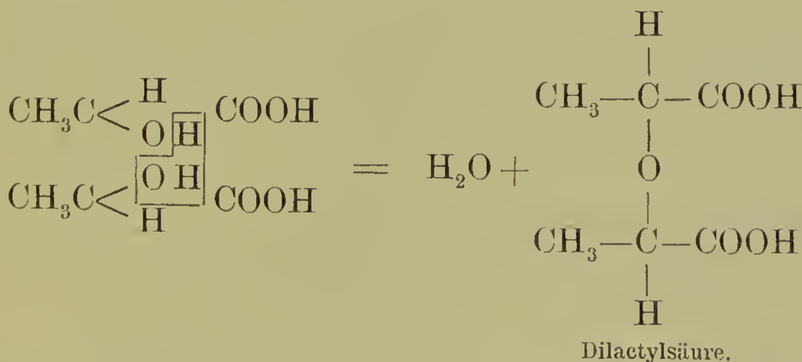
1) Aethylidenmilchsäure, $CH_3—CH(OH)COOH$ oder gewöhnliche Milchsäure, *Acidum lacticum*, kann durch eine der angegebenen theoretischen Bildungsweisen erhalten werden, z. B. aus Monochlorpropionsäure $CH_2—CHClCOOH$ oder aus dem Aldehydcyanhydrat. Sie bildet sich ferner durch die sog. Milchsäuregährung aus vielen organischen Substanzen, namentlich den Zucker- und Stärkearten, besonders bei Gegenwart von Eiweisssubstanzen (Caseïn) und ist daher enthalten in der sauren Milch, in sauren Gurken, im Sauerkraut. Sie ist ferner im Magensafte aufgefunden worden.

Practisch wird sie aus Zucker durch die Michsäuregährung dargestellt. Letztere findet unter der Einwirkung eines besonderen Fermentes, des *Bacillus acidi lactici*, statt und geht am besten bei einer Temperatur von 35—40° vor sich. Von Wichtigkeit ist die Anwesenheit von Eiweissstoffen (Caseïn). Durch Säuren, auch schon durch die gebildete Milchsäure, wird die Gährung aufgehoben, bezw. geht die gebildete Milchsäure in Buttersäure über; es ist daher nothwendig, die in Gährung begriffene Flüssigkeit stets neutral oder schwach alkalisch (durch Zusatz von ZnO oder $NaHCO_3$) zu halten.

Darstellung. 900 g Rohrzucker und 1 g Weinsäure werden in 5 Litern kochenden Wassers gelöst und zwei Tage lang sich selbst überlassen. (Durch

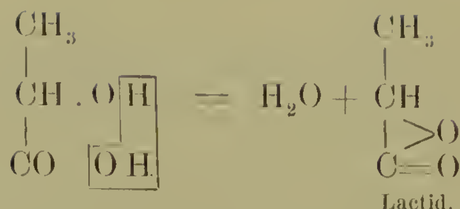
die Einwirkung der Weinsäure geht der Rohrzucker in Traubenzucker über.) Nach dieser Zeit fügt man zu der Lösung 8 g faulen Käse, in 1100 g saurer Milch vertheilt, ferner 360 g Zinkoxyd. Die Mischung bleibt 8—10 Tage unter häufigem Umrühren bei 35—45° stehen. Dann wird das Ganze aufgekocht, filtrirt und das nach dem Erkalten auskrystallisirende milchsaure Zink nochmals aus Wasser umkrystallisirt. Das reine Zinklactat löst man in heissem Wasser, fällt durch Schwefelwasserstoff das Zink heraus, filtrirt vom ausgeschiedenen Schwefelzink ab und dampft das Filtrat auf dem Wasserbade ein, so lange noch Wasserdämpfe entweichen. Um die Milchsäure von dem stets gleichzeitig gebildeten Mannit zu trennen, löst man sie in Aether, wobei Mannit zurückbleibt, und verjagt dann den Aether auf dem Wasserbade oder gewinnt ihn durch Destillation wieder. — Nach anderen Vorschriften wird Milchzucker an Stelle von Rohrzucker benutzt; ferner wird an Stelle von Zinkoxyd zur Neutralisirung Natriumbicarbonat benutzt und das Natriumlactat durch Umsetzung mit Chlorzink in Zinklactat verwandelt, oder man neutralisirt mit Kreide und zersetzt das entstehende Calciumlactat mit Schwefelsäure.

Die Milchsäure ist eine klare, farblose oder schwach gelbliche, sirupdicke Flüssigkeit von rein saurem Geschmack. Ihr spec. Gewicht ist = 1,21—1,22. [Das Acidum lacticum des Arzneibuches enthält nach diesem spec. Gewichte etwa 75 % Milchsäure $C_3H_6O_3$ und 25 % Wasser.] Mit Wasser, Alkohol, Aether ist sie in jedem Verhältniss klar mischbar. In festem Zustande ist sie bisher — selbst beim Abkühlen auf —25° — noch nicht erhalten worden. Beim schwachen Erwärmen mit Kaliumpermanganat stösst sie Aldehydgeruch aus; beim Erhitzen auf Platinblech entzündet sie sich und verbrennt, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, mit nicht leuchtender Flamme. Die Milchsäure kann nicht unzersetzt destillirt werden. Beim schnellen Erhitzen treten zwei Moleküle unter Abspaltung von H_2O zusammen und geben Dilactylsäure.

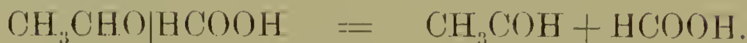


Dilactylsäure.

Bei langsamem Erhitzen wird intramolekular H_2O abgespalten und es bildet sich ein eigenthümliches Anhydrid der Milchsäure: das Lactid



Beim Erhitzen mit Schwefelsäure spaltet sie sich in Aldehyd und Ameisensäure.



$$CH_3CHO|HCOOH = CH_3COH + HCOOH.$$

Prüfung. Beim vorsichtigen Erwärmen darf die Milchsäure nicht nach Fettsäuren (Essigsäure, Propionsäure, namentlich Buttersäure, die sich bei schlecht geleiteter Gährung bilden) riechen. — Beim Schichten auf ein gleiches Volumen reiner Schwefelsäure darf sie die letztere nicht braun färben. Die Färbung könnte von Anwesenheit fremder organischer Substanzen, z. B. Weinsäure, Zucker, Mannit, herrühren.

Die Lösung in 10 Th. Wasser werde weder durch Schwefelwasserstoff (Zink), noch durch Baryumnitrat (Schwefelsäure), noch durch Silbernitrat (Chlor) oder Ammonoxalat (Calcium) verändert. Beim Vermischen mit einem Ueberschuss von Kalkwasser darf weder in der Kälte (Weinsäure), noch nach dem Erhitzen (Citronensäure) eine Trübung entstehen. — Beim Zusammenmischen von 2 ccm Aether mit 1 ccm Milchsäure darf weder vorübergehend noch dauernd eine Ausscheidung erfolgen (Zucker, Mannit, Glycerin).

Anwendung. Nur selten innerlich in starker Verdünnung bei Dyspepsie; äusserlich als Aetzmittel auf Schleimhäuten z. B. bei Croup.

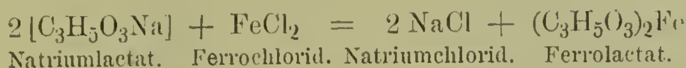
Salze der Milchsäure.

Natriumlactat, $C_3H_5O_3Na$, *Natrium lacticum.* Milchsäure wird mit Natriumcarbonat neutralisirt und die Lösung zur Sirupconsistenz eingedampft. Der Rückstand wird in absolutem Alkohol gelöst und daraus das Salz mit Aether gefällt. Es bildet zerfliessliche Massen und kommt meist als Sirup in den Handel.

Magnesiumlactat, $(C_3H_5O_3)_2Mg$, *Magnesium lacticum,* wird durch Sättigen von Milchsäure mit Magnesiumsubcarbonat erhalten. Es krystallisirt mit 3 Mol. H_2O und bildet weisse krystallinische Krusten.

Zinklactat, $(C_3H_5O_3)_2Zn + 3\,H_2O$, *Zincum lacticum,* wird durch Sättigen von Milchsäure mit Zinkoxyd erhalten und ist in Alkohol nahezu unlöslich. Es stellt gut ausgebildete Krystalle dar.

Ferrolactat, $(C_3H_5O_3)_2Fe + 3 H_2O$, *Ferrum lacticum*, milchsaures Eisenoxydul. Zur Darstellung löst man entweder Eisenpulver in verdünnter wässriger Milchsäure auf, oder man setzt Lösungen von Natriumlactat und Ferrochlorid um:



$$2[C_3H_5O_3Na] + FeCl_2 = 2 NaCl + (C_3H_5O_3)_2Fe$$

Natriumlactat. Ferrochlorid. Natriumchlorid. Ferrolactat.

Das Ferrolactat bildet entweder grünlichweisse Krusten oder ein grünlichweisses, aus nadelförmigen Krystallen bestehendes Pulver von eigenthümlichem Geruche. Es löst sich in 40 Th. Wasser von gewöhnlicher Temperatur langsam zu einer grünlichgelben, schwach sauer reagirenden Flüssigkeit, in welcher Ferricyankalium sofort einen starken blauen Niederschlag (Ferrosalz), Ferrocyankalium nur eine schwache Bläuung verursacht (Spuren von Ferrisalz). — Es löst sich ferner in 12 Th. siedendem Wasser, in Weingeist ist es so gut wie unlöslich. — Beim Erhitzen auf dem Platinblech verkohlt es unter Verbreitung eines caramelartigen Geruches und verbrennt dann schliesslich unter Hinterlassung von 27,7 % rothem Eisenoxyd.

Prüfung. Man erkennt in der 2proc. wässrigen Lösung: Schwefelsäure, Citronensäure, Weinsäure durch Trübung auf Zusatz von Bleiacetat; in der mit Salzsäure angesäuerten Lösung: Ferrisalz durch Ausscheidung von Schwefel beim Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser; in der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung: Chloride durch Trübung mit Silbernitrat, Sulfate durch Trübung mit Baryumchlorid. — Reducirt die wässrige Lösung, nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, die Fehling'sche Lösung, so ist Zucker, Stärke oder Dextrin zugegen. — Zeigt sich beim Zusammenreiben von trocknem Ferrolactat mit conc. Schwefelsäure Gasentwickelung oder Braunfärbung, so ist Zucker oder Weinsäure zugegen.

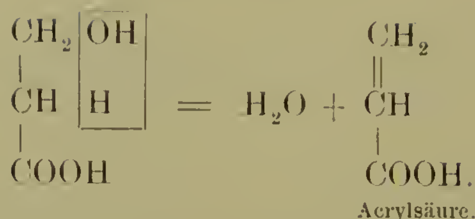
Anwendung. Als mildes Eisenmittel.

2) Aethylenmilchsäure, $CH_2 . OH—CH_2COOH$, wird durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf β-Jodpropionsäure erhalten.



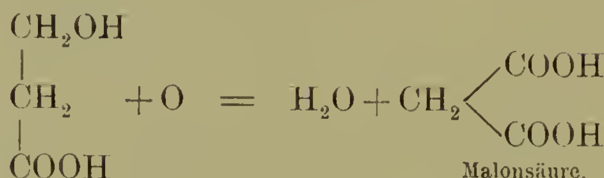
$$\begin{array}{l} CH_2\,\boxed{J} -CH_2—COOH \\ \quad\;\; \boxed{Ag}\, OH \end{array} = AgJ + \begin{array}{l} CH_2 . OH \\ | \\ CH_2COOH. \end{array}$$

Sie bildet gleichfalls einen sauren, nicht krystallisirbaren Sirup, unterscheidet sich aber von der gewöhnlichen Milchsäure durch folgende Reactionen: Beim Erhitzen zerfällt sie in Wasser und Acrylsäure.



Acrylsäure.

Bei der Oxydation liefert sie Malonsäure:



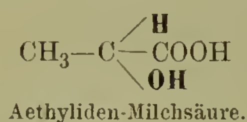
Malonsäure.

Das Zinksalz krystallisirt nicht, sondern trocknet nur zu einer gummiartigen Masse ein.

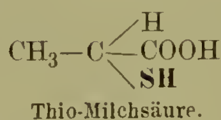
3) Fleischmilchsäure, auch active oder Paramilchsäure genannt, kommt in der Fleischflüssigkeit vor, im Harne nach starker Muskelanstrengung, auch bei Phosphorvergiftung, und wird am besten aus Fleischextract gewonnen. Chemisch zeigt sie das gleiche Verhalten wie die Gährungsmilchsäure, weswegen ihr auch die gleiche Formel zugeschrieben wird. Dagegen unterscheidet sie sich von der Gährungsmilchsäure in folgenden Punkten: Sie lenkt die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts ab (r^0), ihr Zinksalz krystallisirt mit 2 H_2O. Sie entsteht aus Kohlehydraten durch ein besonderes Ferment, den *Bacillus acidi paralactici.*

Neuerdings ist es gelungen, eine der Rechts-Milchsäure entsprechende Links-Milchsäure, und zwar gleichfalls als das Product der Thätigkeit eines Microorganismus (*Bacillus acidi lactici laevogyrici*) aufzufinden. Ausserdem hat sich herausgestellt, dass die optisch inactive Aethyliden-Milchsäure eine Verbindung gleicher Moleküle von Rechts- und Links-Milchsäure ist.

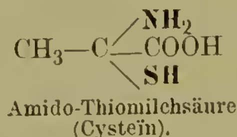
Cysteïn und **Cystin.** Von der Aethyliden-Milchsäure leitet sich die zugehörige Amido-Thiomilchsäure ab; dieselbe wird Cysteïn genannt.



Aethyliden-Milchsäure.



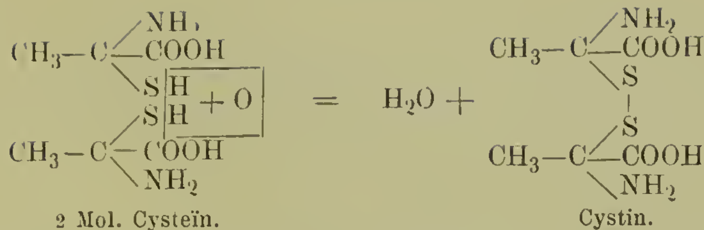
Thio-Milchsäure.



Amido-Thiomilchsäure (Cysteïn).

Das Cysteïn entsteht durch Reduction des Cystins.

Wird das Cysteïn mit schwachen Oxydationsmitteln behandelt, so werden aus 2 Mol. Cysteïn die H-Atome der SH-Gruppen unter Bildung von Wasser abgespalten und das Cysteïn geht in Cystin über.



2 Mol. Cysteïn. Cystin.

Cystin kommt im Harne gelöst, im Harnsedimente in Form sechsseitiger Täfelchen vor. Erwärmt man Cystin mit Bleiacetat und einem Ueberschuss von Kalilauge, so erfolgt Schwärzung der Flüssigkeit in Folge Bildung von Schwefelblei; zugleich entweicht auch Ammoniak.

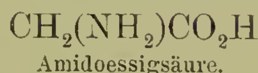
Die höheren Oxysäuren dieser Reihe haben practisches Interesse für uns nicht, sie können daher unberücksichtigt bleiben.

Amidosäuren.

Diese auch Aminsäuren oder Alanine genannten Verbindungen entstehen theoretisch dadurch, dass ausserhalb der Carboxylgruppe der organischen Säuren stehende H-Atome durch den Amidorest-NH_2 des Ammoniaks vertreten werden, z. B.



Essigsäure.



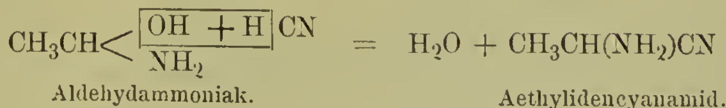
Amidoessigsäure.

Sie entstehen:

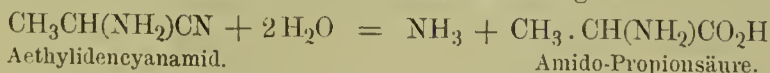
1) Durch Einwirkung von Ammoniak auf die Halogenderivate der Fettsäuren, z. B.



2) Durch Erhitzen der Ammoniakverbindungen der Aldehyde (s. S. 370) mit Blausäure und Salzsäure:



Hierbei entstehen zunächst die entsprechenden Säurenitrile, welche durch Aufnahme von Wasser alsdann in Amidosäuren übergehen:

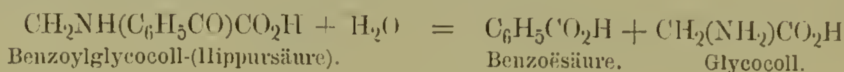


Die Amidosäuren sind zugleich Säuren und Basen, d. h. sie bilden sowohl mit Säuren als auch mit Basen Salze. — Die Amido-

gruppe wird durch Einwirkung von salpetriger Säure in die Hydroxylgruppe verwandelt. — Mit Eisenchlorid geben alle Amidosäuren rothe Färbung, welche durch Mineralsäure verschwindet.

Amidoameisensäure, $NH_2 . CO_2H$, ist die in freiem Zustande nicht bekannte Carbaminsäure, s. diese.

Amidoessigsäure, $CH_2(NH_2)CO_2H$, Glycocoll, Leimsüss, entsteht bei der Zersetzung zahlreicher thierischer Substanzen, z. B. durch Kochen von Leim oder Hippursäure mit Alkalien oder Säuren:

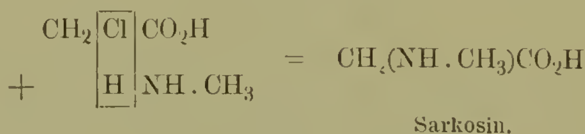


$$CH_2NH(C_6H_5CO)CO_2H + H_2O = C_6H_5CO_2H + CH_2(NH_2)CO_2H$$

Benzoylglycocoll-(Hippursäure). Benzoësäure. Glycocoll.

Synthetisch wird sie durch Einwirkung von Ammoniak auf Monochloressigsäure erhalten. — Farblose. süsslich schmeckende, in Wasser leicht lösliche Krystalle. Ungiftig.

Methylglycocoll = Sarkosin, $C_3H_7NO_2$-Methylamidoessigsäure, $CH_2(NH . CH_3)CO_2H$, entsteht durch Einwirkung von Methylamin auf Monochloressigsäure

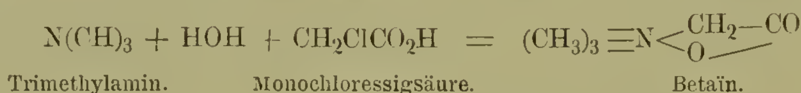


$$\begin{array}{l} CH_2 \; \boxed{Cl} \; CO_2H \\ + \quad \boxed{H} \; NH . CH_3 \end{array} = CH_2(NH . CH_3)CO_2H$$

Sarkosin.

Ferner beim Erhitzen von Caffeïn oder Kreatin mit Barythydratlösung Leicht löslich in Wasser. Ungiftig.

Trimethylglycocoll = Betaïn, $C_5H_{11}NO_2$, kommt im Safte der Runkelrübe und wahrscheinlich auch in anderen Pflanzensäften vor. Synthetisch entsteht es durch Einwirkung von Trimethylamin auf Monochloressigsäure:



$$N(CH)_3 + HOH + CH_2ClCO_2H = (CH_3)_3 \equiv N {<}^{CH_2-CO}_{O}$$

Trimethylamin. Monochloressigsäure. Betaïn.

Es entsteht auch durch gemässigte Oxydation von Cholin s. S. 367. Krystallisirt aus Weingeist mit 5 Mol. Wasser, schmeckt süsslich und ist ungiftig.

Muscarin = $C_5H_{15}NO_3$, entsteht durch Oxydation von Cholin (s. S. 367) mittelst Salpetersäure, ist im Fliegenschwamm (*Agaricus muscarius*) enthalten und stark giftig, während bei gemässigter Oxydation das nicht giftige Betaïn (s. vorher) gebildet wird.

Amidopropionsäuren, $C_3H_5(NH_2)O_2$, Alanine. Es sind 2 Isomere bekannt, je nachdem die NH_2-Gruppe in den CH_3- oder den CH_2-Rest der Propionsäure eintritt:

α-Amidopropionsäure, α-Alanin, $CH_3CH(NH_2)CO_2H$, in Wasser leicht löslich. Das durch Auflösung von Quecksilberoxyd in der Säure gebildete Alaninquecksilber $[CH_3CH(NH_2)CO_2]_2Hg$, findet als *Hydrargyrum alaninicum* Anwendung zu subcutanen Injektionen.

β-Amidopropionsäure, = β-Alanin, $CH_2(NH_2) . CH_2 . CO_2H$, ist in Wasser gleichfalls leicht löslich.

Amidobuttersäuren, $C_4H_7(NH_2)O_2$. Bekannt sind 4 Isomere, welche indessen für den Mediciner der Wichtigkeit entbehren.

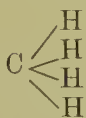
Amidovaleriansäuren, $C_5H_9(NH_2)O_2$, eine dieser Säuren, die α-Amido-isovaleriansäure, des Butalanin $(CH_3)_2-CH.CH(NH_2)CO_2H$, ist in der Pancreasdrüse des Ochsen aufgefunden worden.

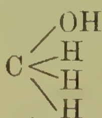
Amidocapronsäuren, $C_6H_{11}(NH_2)O_2$, Leucine. Die α-Amido-(normal-) Capronsäure $CH_3(CH_2)_3.CH(NH_2)CO_2H$ kommt in verschiedenen thierischen und pflanzlichen Säften, z. B. in der Bauchspeicheldrüse, im Harne nach acuter Phosphorvergiftung (mit Tyrosin zusammen) vor und entsteht bei der Fäulniss der Eiweisssubstanzen, oder beim Kochen derselben mit Säuren oder Alkalien. Löslich in 50 Th. Wasser, schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Alkohol. Glänzende, unzersetzt sublimirende Krystalle. Schm.P. 170. Die verschiedenen Leucine unterscheiden sich durch ihr optisches Verhalten.

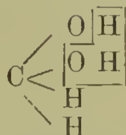
Mehrwerthige Alkohole.

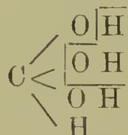
Ersetzen wir in den gesättigten Kohlenwasserstoffen ein H-Atom durch die OH-Gruppe, so kommen wir zu den einwerthigen Alkoholen; wir werden daher erwarten können, zu den mehrwerthigen Alkoholen dadurch zu gelangen, dass wir mehrere H-Atome eines Kohlenwasserstoffes durch OH-Gruppen ersetzen. Dies ist in der That auch der Fall, indess mit einer gewissen Einschränkung. Die Ersetzung mehrerer H-Atome durch OH-Gruppen muss nämlich an verschiedenen Kohlenstoffatomen stattfinden.

Betrachten wir einmal den umgekehrten Fall, d. h. versuchen wir mehrere Hydroxylgruppen an dem nämlichen C-Atom eintreten zu lassen. In diesem Falle tritt, da an dem gleichen C-Atom stets nur eine Hydroxylgruppe stehen kann, Wasserabspaltung ein, und wir gelangen zu einer Reihe bekannter Verbindungen.

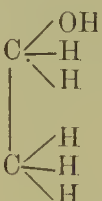

Methan.

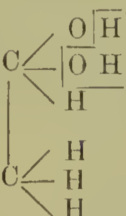

Methylalkohol.

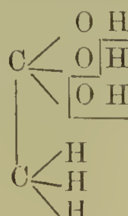

Formaldehyd.


Ameisensäure.


Aethan.


Aethylalkohol.


Aethylaldehyd.

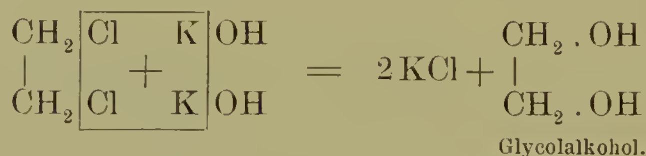

Essigsäure.

Anders liegen die Verhältnisse, falls die OH-Gruppen an verschiedene C-Atome vertheilt werden. Dann aber ist es auch einleuchtend, dass der einfachste zweiwerthige Alkohol sich von einem Kohlenwasserstoff mit mindestens zwei C-Atomen, der einfachste dreiwerthige Alkohol sich von einem solchen mit mindestens drei C-Atomen ableiten muss.

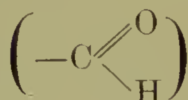
Zweiwerthige Alkohole.

Von diesen besitzt nur ein einziger, und zwar der Glycolalkohol, practische Wichtigkeit.

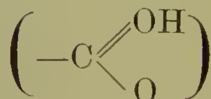
Glycolalkohol, $C_2H_6O_2 = CH_2(OH)-CH_2.OH$, wird durch Einwirkung von Kalilauge auf Aethylenchlorid erhalten.



Er bildet eine farblose, dicke, bei 197,5° siedende Flüssigkeit von süssem Geschmack. Mit Wasser und Alkohol ist er in jedem Verhältnisse klar mischbar, in Aether dagegen ist er nahezu unlöslich. In ihrem chemischen Verhalten folgen die zweiwerthigen Alkohole vollkommen den Regeln, die wir bei den einwerthigen Alkoholen kennen gelernt haben. Die primär alkoholischen Gruppen $(-CH_2.OH)$ gehen bei gemässigter Oxydation in Aldehydgruppen,

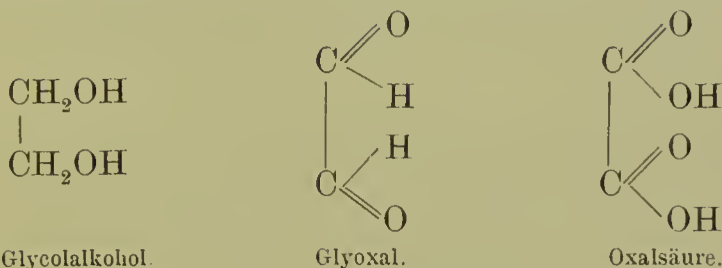


bei energischer Oxydation in Carboxylgruppen



über. Die secundär alkoholischen Gruppen $=CH.OH$ werden durch die Oxydation in Ketongruppen $(=C=O)$ umgewandelt, die tertiär alkoholischen bleiben unverändert.

Oxydationsproducte der zweiwerthigen Alkohole.

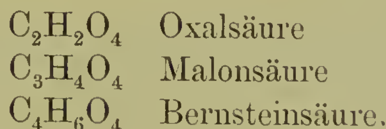


Glycolalkohol. Glyoxal. Oxalsäure.

Glyoxal, $C_2O_2H_2$ = CHO—CHO, ist der dem Glycolalkohol entsprechende Aldehyd. Er kann durch Oxydation des Glycolalkohol, zweckmässiger aber durch Oxydation von Aethylalkohol oder Aldehyd mit Salpetersäure erhalten werden. Das Glyoxal ist eine weisse, amorphe, zerfliessliche Massc, die alle Eigenschaften eines Aldehydes besitzt: sie addirt mit Leichtigkeit Cyanwasserstoffsäure (s. Weinsäure) und giebt mit sauren schwefligsauren Alkalien krystallisirte Verbindungen. Durch Oxydationsmittel geht sie übcr in Oxalsäure $C_2O_4H_2$.

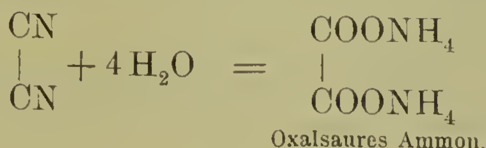
Zweibasische Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$.

Die Basicität der organischen Säuren richtet sich nach der Anzahl der in ihnen vorhandenen Carboxylgruppen (—COOH). Die zweibasischen Säuren, als deren Typus die Oxalsäure betrachtet werden kann, enthalten demnach zwei Carboxylgruppen.



$C_2H_2O_4$ Oxalsäure
$C_3H_4O_4$ Malonsäure
$C_4H_6O_4$ Bernsteinsäure.

Oxalsäure, $C_2O_4H_2$=COOH—COOH, *Acidum oxalicum*, Kleesäure, kommt in vielen Pflanzen fertig gebildet vor. So als Kaliumsalz in den *Oxalis*- und *Rumexarten*, als Calciumsalz in den Wurzeln der *Rheum*arten (Rad. Rhei). Synthetisch kann sie erhalten werden durch Behandeln des Dicyans mit Wasser.



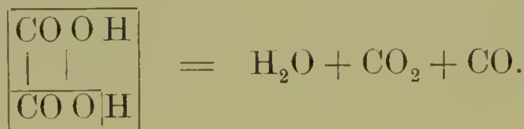
$$\begin{matrix} CN \\ | \\ CN \end{matrix} + 4\,H_2O = \begin{matrix} COONH_4 \\ | \\ COONH_4 \end{matrix}$$

Oxalsaures Ammon.

Ferner bildet sie sich bei der Oxydation vieler Kohlenstoffverbindungen, z. B. der Fette und Kohlehydrate mit Salpetersäure. So wurde sie früher durch Oxydation von Zucker mit Salpetersäure gewonnen und erhielt aus diesem Grunde den theoretisch falschen, aber unter Laien jetzt noch gebräuchlichen Namen Zuckersäure.

Gegenwärtig stellt man sie dar durch Schmelzen von Holzsägespähnen (Cellulose) mit einem Gemenge von Aetzkali und Aetznatron. Die Kaliumoxalat enthaltende Schmelze wird mit Wasser ausgelaugt und die Lösung unter Zusatz von Aetzkalk gekocht. Man erhält schwer lösliches Calciumoxalat. Dasselbe wird durch Schwefelsäure zerlegt und das Filtrat zur Krystallisation eingedampft.

Die Oxalsäure krystallisirt mit 2 Mol. $H_2O (C_2O_4H_2 + 2 H_2O)$ in farblosen Prismen, welche an trockner Luft, noch schneller beim Erwärmen auf 100° unter Wasserabgabe in wasserfreie Oxalsäure übergehen. Sie ist in etwa 9 Th. Wasser und auch in Alkohol leicht löslich. Chemisch characterisirt sie sich durch ihre reducirenden Eigenschaften. Dieselben lassen sich darauf zurückführen, dass die Oxalsäure besonders beim Erhitzen und unter dem Einflusse wasserentziehender Mittel, z. B. conc. Schwefelsäure, die Neigung hat, in Wasser, Kohlensäure und Kohlenoxyd zu zerfallen. Letzteres wirkt reducirend, indem es Sauerstoff aufnimmt und in Kohlensäure CO_2 übergeht.



Die reducirenden Eigenschaften der Oxalsäure zeigen sich z. B. darin, dass sie Kaliumpermanganat entfärbt, die Superoxyde der Metalle in einfache Oxyde überführt (s. Mennige). Oxalsäure und ihre Salze wirken, in grösserer Menge in den Magen gebracht, giftig, sogar tödtlich. Oxalsäure und Kleesalz dürfen nur gegen Giftschein abgegeben werden.

Als zweibasische Säure bildet die Oxalsäure zwei Reihen von Salzen (Oxalate), saure und neutrale. Mit Ausnahme der Salze der Alkalien und des Ammoniums sind die Oxalate fast sämmtlich nahezu unlöslich.

Das neutrale Kaliumoxalat, $C_2O_4K_2 + H_2O$, ist in Wasser leicht löslich und entsteht durch Sättigen von Oxalsäure mit Kaliumcarbonat.

Das saure Kaliumoxalat, C_2O_4HK, ist in Wasser schwerer löslich. Mit überschüssiger Oxalsäure giebt es ein sogenanntes übersaures Salz, $C_2O_4HK . C_2O_4H_2 + 2H_2O$, welches unter dem Namen Kleesalz (*Oxalium*) im Handel vorkommt.

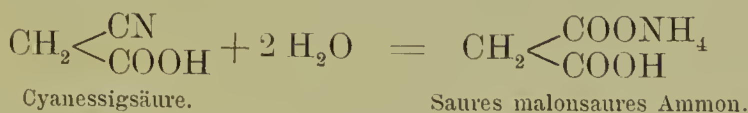
Das neutrale Ammoniumoxalat, $C_2O_4(NH_4)_2$, entsteht durch Neutralisiren von Oxalsäure mit Ammoniak. Es bildet leicht lösliche rhombische Prismen und findet namentlich als Reagens auf Calciumverbindungen Verwendung.

Das neutrale Calciumoxalat, $C_2O_4Ca + H_2O$, kommt in Pflanzenzellen sehr häufig in schönen Krystallen vor. Es bildet sich beim Versetzen von neutralen Calciumsalzlösungen mit Ammonoxalat und ist in Wasser und in Essigsäure unlöslich, dagegen in Mineralsäuren löslich. In der Analyse wird diese Reaction zur Erkennung der Calciumverbindungen oder auch der Oxalsäure benutzt.

Mercurioxalat, C_2O_4Hg, bildet sich durch Auflösen von gelbem Mercurioxyd (Hydr. oxydat. v. h. p.) in siedender Oxalsäurelösung. Es bildet weisse, in kaltem Wasser nahezu unlösliche Krystalle, die durch Schlag oder Stoss heftig explodiren. Das rothe Mercurioxyd reagirt nicht mit Oxalsäurelösung (s. Quecksilberoxyd).

Ferrioxalat $(C_2O_4)_3Fe_2$, entsteht durch Auflösen von Ferrihydroxyd in Oxalsäure. Es ist ein sehr leicht lösliches Salz. Auf seiner Bildung beruht die Anwendung der Oxalsäure und des Kleesalzes zum Entfernen von Eisenflecken aus Stoffen etc.

Malonsäure, $C_3O_4H_4 = CH_2<\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$, das höhere Homologe der Oxalsäure, wird durch Oxydation der Aepfelsäure oder durch Kochen von Monocyanessigsäure mit Wasser erhalten:

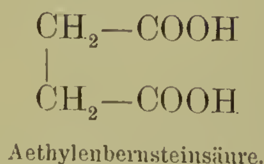


$$CH_2<\begin{matrix}CN\\COOH\end{matrix} + 2\,H_2O = CH_2<\begin{matrix}COONH_4\\COOH\end{matrix}$$

Cyanessigsäure. Saures malonsaures Ammon.

Die Malonsäure krystallisirt in bei 132° schmelzenden Tafeln, die in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind. Sie giebt mit Basen saure und neutrale Salze, mit Alkoholen Aether. (Man verwechsle diese Säure nicht mit der Apfelsäure.)

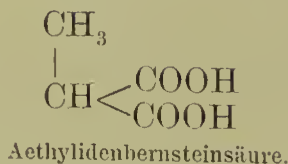
Bernsteinsäuren, $C_4O_4H_6$. Man kennt zwei isomere Bernsteinsäuren.



$$\begin{matrix}CH_2-COOH\\|\\CH_2-COOH\end{matrix}$$

Aethylenbernsteinsäure.

und

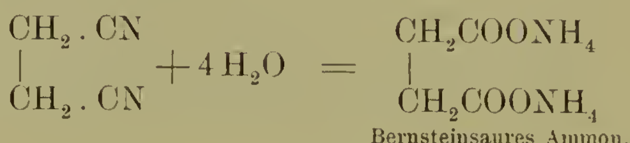


$$\begin{matrix}CH_3\\|\\CH<\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}\end{matrix}$$

Aethylidenbernsteinsäure.

1) Aethylenbernsteinsäure oder gewöhnliche Bernsteinsäure, *Acidum succinicum*, findet sich fertig gebildet im

Bernstein, dem fossilen Harze einer untergegangenen Coniferenart. Sie bildet sich ferner bei der durch faulen Käse bewirkten Gährung von äpfelsaurem Kalk; in geringen Mengen entsteht sie ausserdem stets bei der alkoholischen Gährung und ist deshalb ein normaler Bestandtheil aller Weine, mit deren Bouquets sie in Zusammenhang gebracht wird. Synthetisch kann sie erhalten werden durch Kochen von Aethylencyanid mit Wasser (daher der Name Aethylenbernsteinsäure).



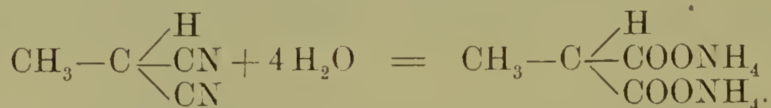
Practisch wird sie dargestellt durch trockne Destillation von Bernstein. Man erhält sie hierbei in den Destillationsproducten mit einem flüchtigen Oele gemischt. Durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird dieses zerstört, nicht aber die Bernsteinsäure, welche nach dieser Operation durch Umkrystallisiren gereinigt wird.

Reine Bernsteinsäure bildet weisse, farb- und geruchlose Krystalle (riechende Präparate sind noch mit ätherischem Oel verunreinigt), die bei 180° schmelzen. Sie löst sich in 25 Th. kaltem und 2,5 Th. siedendem Wasser. Die wässrige Lösung schmeckt kratzend und säuerlich.

Bedeutende Mengen Bernsteinsäure werden gegenwärtig auch bei der trocknen Destillation gewisser Braunkohlenarten, in welchen sie fertig gebildet vorhanden ist, gewonnen.

Von den Salzen (Succinaten) ist besonders das Ferrisuccinat wichtig, aus dessen Lösung beim Erhitzen ein unlösliches basisches Salz ausfällt. Es verhält sich dieses Salz wie Ferriacetat.

2) Die Aethylidenbernsteinsäure wird aus dem Aethylidencyanid durch Kochen mit Wasser erhalten.



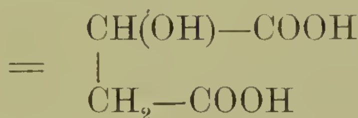
Sie hat bisher practische Wichtigkeit nicht erlangt.

Von besonderer Wichtigkeit sind einige Derivate der Bernsteinsäure und zwar: Monoxybernsteinsäure oder Aepfelsäure, Bioxybernsteinsäure oder Weinsäure und Amidobernsteinsäure oder Asparaginsäure.

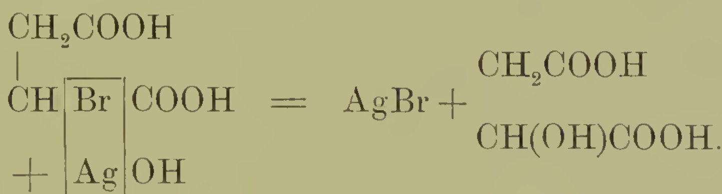
Amidobernsteinsäure, Asparaginsäure, $\begin{array}{l} CH(NH_2)COOH \\ | \\ CH_2 - COOH \end{array}$ ist als Asparaginsäure-Amid (Asparagin) im Spargel, in den Keimlingen der Papilionaceen, den süssen Mandeln und vielen anderen Pflanzen enthalten. Sie entsteht bei der Fäulniss der Eiweissstoffe oder beim Zersetzen derselben mit Säuren oder Alkalien und wird dargestellt durch Kochen von Asparagin mit Säuren oder Alkalien.

Asparagin = Asparaginsäureamid, $\begin{array}{l} CH(NH_2)COOH \\ | \\ CH_2-CO \, . \, NH_2 \end{array}$ ist in vielen Pflanzen, namentlich im Spargel enthalten.

Monoxybernsteinsäure, $C_4O_5H_6$, Aepfelsäure, *Acidum malicum* (nicht zu verwechseln mit Malonsäure!)



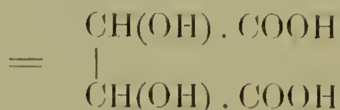
ist im Pflanzenreiche sehr weit verbreitet und kommt theils frei, theils an Basen, namentlich Kalk, gebunden im Safte nicht ganz reifer Vogelbeeren (von *Sorbus aucuparia*), in den Aepfeln, Kirschen, Berberitzen, in den Tabaksblättern und anderwärts mehr vor. Synthetisch kann sie erhalten werden durch Behandeln der Asparaginsäure mit salpetriger Säure, oder durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf Monobrombernsteinsäure.



Practisch wird sie dargestellt aus dem Safte der Vogelbeeren, indem man das Bleisalz bildet und dieses mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Sie stellt undeutlich ausgebildete, leicht zerfliessliche, büschelförmige Krystalle dar. Die natürlich vorkommende Aepfelsäure lenkt die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts ab (r^0), die künstlich dargestellte ist inactiv (0^0). Von den Salzen der Aepfelsäure hat practisches Interesse das äpfelsaure Eisen, welches einen Bestandtheil des Extractum Ferri pomatum ausmacht.

Extractum Ferri pomatum. Der Saft von 50 Th. reifen sauren Aepfeln wird auf dem Wasserbade mit 1 Th. Eisen bis zur Auflösung des letzteren erwärmt, darauf das Filtrat zum Extract eingedampft. Enthält im Wesentlichen Ferromalat, Ferrimalat und Ferrolactat. Die dunkle Färbung rührt von gerbsaurem Eisen her.

Bioxybernsteinsäure, $C_4O_6H_6$, Weinsäure,



ist in Pflanzen, namentlich in Früchten, sehr verbreitet und kommt theils frei, theils in Form von Kali- oder Kalksalzen vor, z. B. in den Weinbeeren, Tamarinden, Vogelbeeren, Kartoffeln, Gurken, Ananas, im Kraute von *Taraxacum officinale*. Sie ist in vier verschiedenen Modificationen, sog. physikalischen Isomerien, bekannt.

1) Rechtsweinsäure	r ⁰	3) Linksweinsäure	l ⁰
2) Traubensäure	0 ⁰	4) Inactive Weinsäure	0 ⁰.

1) Rechtsweinsäure ist die natürlich vorkommende und wichtigste. Sie wird schlechthin Weinsäure oder Weinsteinsäure, *Acidum tartaricum*, genannt.

Darstellung. Der frische Traubensaft (Most) enthält die sauren weinsauren Salze des Kalium und des Calcium in gelöstem Zustande. Wird jedoch in Folge der Gährung des Mostes die Flüssigkeit alkoholhaltig, so scheiden sich diese Salze in den Lagerfässern ab und inkrustiren dieselben. Von Zeit zu Zeit werden die entstandenen Krusten aus den Lagerfässern herausgeschlagen; sie kommen als roher Weinstein in den Handel. Zur Gewinnung der Weinsäure wird der Weinstein mit Wasser und Kreide gekocht, wodurch sich schwerlösliches neutrales Calciumtartrat und leichtlösliches neutrales Kaliumtartrat bildet. Letzteres wird durch Zusatz von Calciumchlorid gleichfalls in das schwerlösliche Calciumtartrat verwandelt. Der gesammelte weinsaure Kalk wird mit Wasser gewaschen und hierauf in Bleipfannen mit verdünnter Schwefelsäure gekocht. Es scheidet sich Calciumsulfat (Gips) aus, während die freie Säure in Lösung geht und beim Verdampfen derselben herauskrystallisirt. Die gewonnenen Krystalle werden durch mehrmaliges Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle farblos und rein erhalten.

Die Weinsäure krystallisirt in grossen, farblosen, durchsichtigen, geruchlosen, rein sauer schmeckenden Prismen, die luftbeständig sind und beim Erhitzen einen caramelartigen Geruch verbreiten. Sie ist in 0,8 Th. Wasser und in 2,5 Th. Spiritus löslich, in Aether dagegen unlöslich.

Die wässrige Lösung giebt auf Zusatz von Kaliumacetat einen weissen krystallinischen Niederschlag von Kaliumbitartrat (Tartar. depur.). Mit Kalkwasser bis zur alkalischen Reaction versetzt, giebt sie einen ursprünglich flockigen, später krystallinisch werdenden Niederschlag von neutralem Calciumtartrat, welcher sowohl durch Ammoniumchlorid als auch durch Natronlauge gelöst wird.

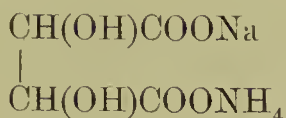
Beim Kochen der durch Natronlauge bewirkten Lösung entsteht ein gelatinöser Niederschlag, der beim Erkalten wieder verschwindet. (Die Natronlauge muss kohlensäurefrei sein, sonst giebt sie zur Bildung von unlöslichem Calciumcarbonat Veranlassung.)

Die Rechtsweinsäure lenkt die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts ab (r^0).

Prüfung. Die 10procentige wässrige Lösung darf weder durch Baryumnitrat (Schwefelsäure), noch durch Ammoniumoxalat (Calcium) getrübt werden. — Die mit Ammoniakflüssigkeit neutralisirte, aber noch schwach sauer reagirende 10procentige Lösung der Weinsäure darf durch Gipslösung nicht getrübt (Traubensäure s. d.) werden und mit Schwefelwasserstoffwasser keine braune Färbung annehmen (Blei). — 0,5 g Weinsäure dürfen beim Verbrennen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen (unorganische Verunreinigungen).

Die Hauptanwendung findet die Weinsäure in der Medicin und zwar zu Brausepulvern und zu Limonade. Im Organismus wird sie zu Kohlensäure verbrannt. Ausserdem dient sie in der Färberei als Aetzbeize für Türkisch-Roth.

2) Traubensäure. Erhitzt man gewöhnliche r^0 Weinsäure mit $^1/_{10}$ Th. Wasser auf 170—180^0, so geht sie in ein Gemisch von Traubensäure und inactiver Weinsäure über, aus welchem man durch Krystallisation die weniger leicht lösliche Traubensäure isoliren kann. Diese wirkt auf polarisirtes Licht nicht ein, sie ist inactiv (0^0) und characterisirt sich chemisch dadurch, dass ihre Salze schwerer löslich sind, als die der übrigen Weinsäuren. So bringt z. B. Traubensäure in Gipswasser einen starken Niederschlag von traubensaurem Calcium hervor. (Gewöhnliche Weinsäure thut das nicht.) Stellt man sich das Natriumammoniumdoppelsalz der Traubensäure dar, so erhält



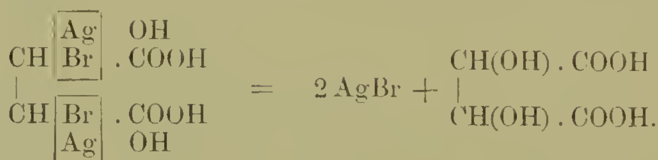
man grosse rhombische Krystalle, die eine bestimmte hemiedrische Fläche zum Theil rechts, zum Theil links tragen, sich also wie Bild und Spiegelbild verhalten. Sondert man durch mechanisches Auslesen diese Krystalle, so geben beim Zersetzen mit Schwefelsäure diejenigen, welche die hemiedrische Fläche nach rechts tragen, Rechtsweinsäure, die anderen Linksweinsäure. Es scheint also die Traubensäure eine Verbindung von Links- und Rechtsweinsäure zu sein. Man hat übrigens durch Zusammenkrystallisiren

von R° und L° Weinsäure in der That inactive Traubensäure erhalten.

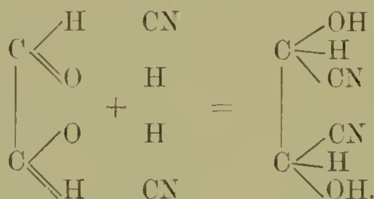
3) Linksweinsäure wird durch Zersetzen der nach links gewendeten Krystalle des Natriumammoniumdoppelsalzes der Traubensäure mit Schwefelsäure erhalten. Sie ist der gewöhnlichen Weinsäure sehr ähnlich; ihre Salze verhalten sich in Bezug auf Löslichkeit wie die der gewöhnlichen Weinsäure. Sie lenkt die Ebene des polarisirten Lichtes nach links ab (l°).

4) Inactive oder Meso-Weinsäure. Alle synthetisch dargestellte Weinsäure ist inactiv. Man kann sie erhalten:

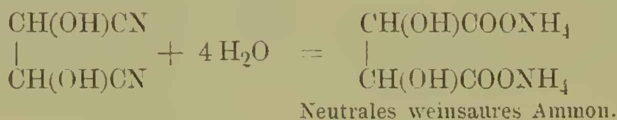
1) Durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf Bibrombernsteinsäure.



2) Man lässt Cyanwasserstoffsäure auf Glyoxal einwirken.



Es bildet sich das zugehörige Cyanid, aus dem durch Kochen mit Wasser Weinsäure entsteht.



Neutrales weinsaures Ammon.

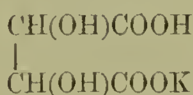
Die inactive Weinsäure characterisirt sich durch die grössere Löslichkeit ihrer Salze, namentlich des sauren Kalium- und Calciumsalzes. Sie lenkt die Ebene des polarisirten Lichtes nicht ab, kann aber nicht wie die Traubensäure in Rechts- und Linksweinsäure zerlegt werden.

Salze der gewöhnlichen r° Weinsäure.

Die Weinsäure enthält 2 Carboxylgruppen, ist also eine zweibasische Säure. Sie giebt zwei Reihen von Salzen, saure (primäre) und neutrale (secundäre), ausserdem noch schön krystallisirende

Doppelsalze durch Vertretung der beiden Wasserstoffatome durch verschiedene Metallatome. — Die Salze heissen „Tartrate".

Das saure Kaliumtartrat, *Tartarus depuratus*,



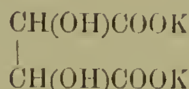
kommt in den Weintrauben vor und scheidet sich bei der Gährung des Mostes mit dem sauren Calciumtartrat zusammen als roher Weinstein in den Lagerfässern ab. Aus diesem gewinnt man durch einen Reinigungsprocess den officinellen Weinstein, *Tartarus depuratus* oder *Cremor Tartari*. Zu diesem Zwecke löst man den rohen Weinstein in heissem Wasser, entfernt durch Kochen mit Thonerde, Eiweiss oder Thierkohle den Weinfarbstoff und lässt die Lösung krystallisiren, während man sie mittelst eines Rührwerkes in Bewegung erhält. Man erhält so keine grossen Krystalle, sondern ein leichter zu reinigendes Krystallmehl. Um aus diesem die letzten Spuren von Calciumtartrat zu entfernen, wäscht man es mit dünner Salzsäure, schliesslich mit Wasser aus und schleudert den Rückstand in Centrifugen aus.

Der gereinigte Weinstein bildet ein weisses, krystallinisches, zwischen den Zähnen knirschendes Pulver. (Die Krystalle sind sehr hart.) Er löst sich in 192 Th. kaltem oder 20 Th. siedendem Wasser auf, in Weingeist ist er unlöslich. In Kaliumcarbonatlösung oder Natronlauge ist er, im ersteren Falle unter Aufbrausen, löslich; es bilden sich dabei die leicht löslichen neutralen Tartrate. Beim Erhitzen verkohlt er unter Verbreitung von Caramelgeruch und hinterlässt einen grauschwarzen Rückstand (von Kaliumcarbonat und Kohle). Derselbe giebt beim Ausziehen mit Wasser ein alkalisches Filtrat. Versetzt man dieses mit einem Ueberschuss von Weinsäure, so entsteht unter Entweichen von Kohlensäure wiederum Kaliumbitartrat, welches sich durch seine Löslichkeit in Natronlauge characterisirt.

Prüfung. Werden 5 g Weinstein mit 100 g Wasser geschüttelt, so soll das Filtrat nach dem Ansäuern mit Salpetersäure durch Baryumnitrat nicht verändert werden (Schwefelsäure) und auf Zusatz von Silbernitrat nur ganz schwach getrübt werden. (Geringe Mengen Chlor sind zugelassen.) Die Lösung des Weinsteins in Ammoniakflüssigkeit darf durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden. (Grüne Färbung würde Eisen anzeigen.) — Wird 1 g des Weinsteins mit 5 ccm verdünnter Essigsäure übergossen und unter bisweiligem Umschütteln eine halbe Stunde bei Seite gestellt, hierauf mit 25 ccm Wasser vermischt, so darf das Filtrat auf Zusatz von 8 Tropfen Ammoniumoxalatlösung innerhalb einer Minute keine Trübung zeigen, anderenfalls überschritte der Kalkgehalt die erlaubten Grenzen. — Beim Erwärmen darf der Weinstein keinen Geruch nach Ammoniak verbreiten, er sei also frei von Ammoniaksalzen.

Anwendung. Als kühlendes Mittel bei fieberhaften Zuständen. Er wird als Kaliumcarbonat ausgeschieden und macht das Blut und den Urin alkalisch.

Das neutrale Kaliumtartrat



Kalium tartaricum, wird durch Neutralisiren von Weinsäure oder Weinstein mit reinem Kaliumcarbonat erhalten. Es krystallisirt in grossen luftbeständigen, farblosen, beim Schütteln hell klingenden Krystallen, die sich in 1,4 Th. Wasser zu einer neutralen Flüssigkeit, in Spiritus aber nur wenig lösen. Beim Erhitzen verkohlen sie unter Verbreitung von Caramelgeruch, der Rückstand besitzt alkalische Reaction und ertheilt der farblosen Flamme die characteristische violette Kaliumfärbung. — In der concentrirten wässrigen Lösung des Kaliumtartrates entsteht auf Zusatz verdünnter Essigsäure ein weisser krystallinischer Niederschlag (von Kaliumbitartrat), der im Ueberschuss von Essigsäure nicht löslich ist, dagegen von Salzsäure und auch von Natronlauge gelöst wird.

Prüfung. Wie unter Kaliumbitartrat angegeben.

Das saure Natriumtartrat, $C_4H_5O_6Na + H_2O$, krystallisirt in rhombischen Säulen und ist in Wasser schwer löslich.

Das neutrale Natriumtartrat, $C_4H_4O_6Na_2$, krystallisirt in Nadeln oder Säulen und ist in etwa 3 Th. Wasser mittlerer Temperatur löslich.

Das neutrale Calciumtartrat, $C_4H_4O_6Ca + 4 H_2O$, ist im Traubensaft enthalten und in Wasser sehr schwer löslich. In Ammoniak, Ammoniaksalzen oder Natronlauge ist es löslich. Beim Kochen seiner alkalischen Lösung scheidet es sich gallertförmig aus, löst sich aber während des Erkaltens wieder.

Von Doppelsalzen der Weinsäure sind die nachstehenden von practischer Wichtigkeit.

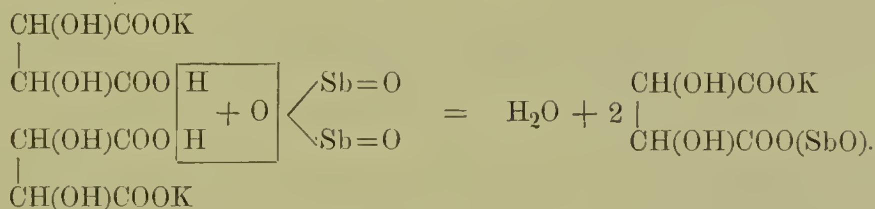
Kalium-Natriumtartrat, $C_4H_4O_6NaK + 4 H_2O$, *Tartarus natronatus*, Seignettesalz. Man übergiesst 10 Th. gepulverten Weinstein mit 50 Th. Wasser und fügt 7,6 bis 8 Th. krystallisirter Soda hinzu. Unter Entweichen von Kohlensäure findet allmählig die Bildung des Seignettesalzes statt. Die erwärmte Lösung wird filtrirt und zur Krystallisation eingedampft.

Das Seignettesalz krystallisirt in grossen, farblosen, durchsichtigen Krystallen, die von 1,4 Th. Wasser zu einer neutralen Flüssigkeit gelöst werden. In dieser Lösung bringt verdünnte Essigsäure einen weissen krystallinischen Niederschlag (von Kaliumbitartrat) hervor, der in Salzsäure und auch in Natronlauge leicht löslich ist. Im Wasserbade erhitzt schmelzen die Krystalle zu einer farblosen Flüssigkeit, welche bei verstärkter Hitze (über freier Flamme) Wasser verliert und unter Verbreitung von Caramelgeruch zu einer kohligen Masse wird. Wird diese mit Wasser ausgezogen, so resultirt eine alkalische Flüssigkeit (enthält Kalium- und Natriumcarbonat), die nach dem Filtriren und Eindampfen einen weissen Rückstand hinterlässt, welcher der farblosen Flamme die characteristische gelbe Natriumfärbung ertheilt (die violette Kaliumflamme wird verdeckt).

Prüfung. Die 5procentige wässrige Lösung darf weder durch Schwefelwasserstoff (Eisen wird durch grünschwarze Färbung erkannt), noch durch Ammoniumoxalat (Kalk) verändert werden. — Wird durch Zusatz von Salpetersäure die Weinsäure als unlöslicher Weinstein abgeschieden, so darf das Filtrat durch Barynmnitrat (Schwefelsäure) nicht verändert und durch Silbernitrat nur sehr schwach getrübt werden (Chlor). Beim Erwärmen mit Natronlauge darf das Seignettesalz keinen Geruch nach Ammoniak verbreiten.

Weinsaures Antimonyl-Kalium, $C_4H_4(SbO)KO_6 + \frac{1}{2} H_2O$, Brechweinstein, *Tartarus stibiatus, Stibio-Kali tartaricum, Tartarus emeticus.*

Zur Darstellung trägt man in 60 Th. heissen destillirten Wassers eine innige Mischung von 5 Th. Antimontrioxyd Sb_2O_3 (welches durch Fällen von Antimontrichlorid mit Natriumcarbonat in der Hitze erhalten wurde, s. Antimon) und 6 Th. kalkfreiem Weinstein ein. Ist vollständige Lösung erfolgt, so erhitzt man noch kurze Zeit unter Ersatz des verdampften Wassers, filtrirt noch heiss, dampft das Filtrat bis zum Salzhäutchen ein und lässt es dann langsam erkalten. Der Vorgang ist folgender: 2 Mol. Kaliumbitartrat vereinigen sich mit 1 Mol. Antimontrioxyd unter Abspaltung von 1 Mol. H_2O zu 2 Mol. Brechweinstein.



Da der von der metaantimonigen Säure Sb<(O)(OH), sich ableitende Rest —Sb=O der Antimonylrest heisst, so erhält der Brechweinstein den Namen „weinsaures Antimonylkalium".

Der Brechweinstein krystallisirt in glänzenden, farblosen, durchsichtigen, allmählig etwas verwitternden Krystallen mit ½ Mol. Wasser. Er löst sich in 17 Th. kaltem oder 3 Th. heissem Wasser, in Spiritus ist er unlöslich. Beim Erhitzen verkohlt er wegen seines Gehaltes an Weinsäure. Die wässrige Lösung reagirt schwach sauer, ihr Geschmack ist anfangs süsslich, später widerlich metallisch. Auf Zusatz von Kalkwasser giebt sie einen weissen, in verdünnter Essigsäure leicht löslichen Niederschlag. In der mit Salzsäure schwach angesäuerten Lösung entsteht durch Schwefelwasserstoff ein rother Niederschlag von Antimontrisulfid Sb_2S_3.

Der Brechweinstein findet seiner Erbrechen erregenden Eigenschaften wegen in der Medicin Verwendung. In der Technik dient er namentlich als Beizmittel in Färbereien.

Prüfung. Wird 1 g gepulverter Brechweinstein mit 3 ccm Zinnchlorürlösung geschüttelt, so darf im Verlaufe einer Stunde eine Färbung nicht eintreten (Arsen).

Der Boraxweinstein, *Tartarus boraxatus,* der durch Eindampfen

einer Lösung von Weinstein und Borax erhalten wird, ist keine chemische Verbindung, sondern eine galenische Mischung.

Reactionen der Weinsäure und ihrer Salze.

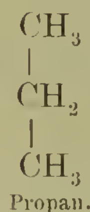
Die Weinsäure und ihre Salze verkohlen beim Erhitzen unter Verbreitung eines caramelartigen Geruches. Aus den Alkalisalzen und denen der alkalischen Erden hinterbleiben dabei kohlensaure Salze. — Die Weinsäure hat die Eigenschaft, auf gewisse Metalloxyde lösend zu wirken, so löst sie z. B. basische Antimonverbindungen mit Leichtigkeit, nicht aber die entsprechenden Bismuthsalze. — Sie verhindert, ebenso auch ihre Salze, die Fällung von Kupfer durch Kalihydrat oder Natronhydrat (Fehling'sche Lösung), die Fällung von Eisen durch ätzende Alkalien und durch Schwefelammonium.

Dreiwerthige Verbindungen.

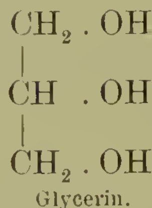
Dreiwerthige Alkohole.

Die dreiwerthigen Alkohole leiten sich analog den zweiwerthigen von Kohlenwasserstoffen dadurch ab, dass drei an verschiedenen C-Atomen stehende Wasserstoffatome durch Hydroxylgruppen —OH ersetzt werden. Es wird daher der einfachste, überhaupt mögliche dreiwerthige Alkohol sich von einem Kohlenwasserstoff mit mindestens drei C-Atomen herleiten.

In der That ist auch der vom Propan C_3H_8 sich ableitende dreiwerthige Alkohol $C_3H_5(OH)_3$ bekannt, ja er ist sogar der einzige bisher überhaupt dargestellte dreiatomige Alkohol. Es ist der unter dem Namen Glycerin allgemein bekannte Körper. Seine Ableitung vom Propan ist in nachstehender einfacher Weise möglich:



Propan.



Glycerin.

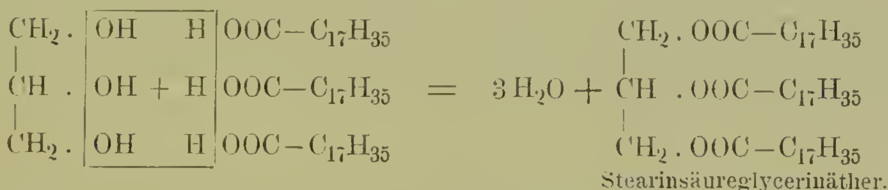
Glycerin, $C_3H_5(OH)_3$, Trioxypropan, *Glycerinum*, Oelsüss, bildet an Fettsäuren gebunden (Stearinsäure, Palmitinsäure, Oel-

säure u. s. w.) als Fettsäure-Glycerinäther den Hauptbestandtheil der vegetabilischen und animalischen Fette. Bisher sind in den Fetten und Oelen im Allgemeinen nur neutrale Fettsäure-Glycerinäther beobachtet worden, nur in wenigen Fällen scheint es, als ob neben diesen auch freie Fettsäuren in den Fetten und Oelen vorhanden seien. — Das Glycerin bildet sich ferner in kleinen Mengen auf noch unaufgeklärte Weise bei der alkoholischen Gährung und ist daher ein normaler Bestandtheil unserer gegohrenen Getränke. (Naturwein enthält 0,5 - 0,8 % Glycerin.)

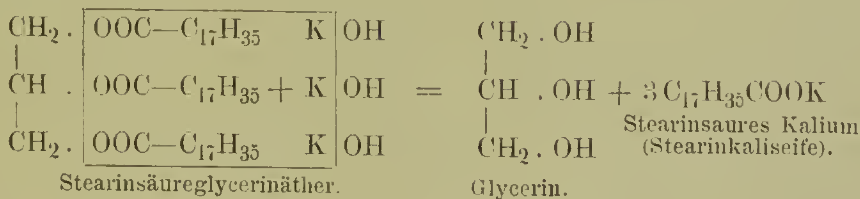
Darstellung. Das Ausgangsmaterial für die Gewinnung des Glycerins bilden die natürlich vorkommenden Fette und Oele. Dieselben sind, wie schon erwähnt, neutrale Ester des Glycerins mit verschiedenen Fettsäuren. Für ihre Zusammensetzung soll hier der Stearinsäureglycerinäther als Beispiel dienen.



Die Constitution des letzteren liesse sich graphisch wie nachstehend veranschaulichen:

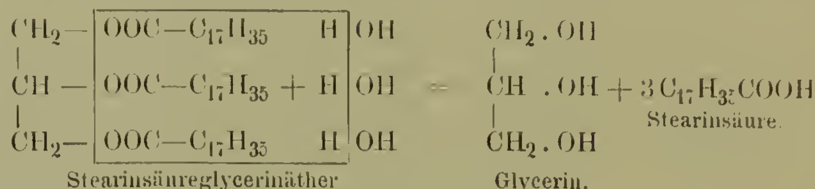


Durch Kochen mit ätzenden Basen, z. B. NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$, $Pb(OH)_2$ werden die Fettsäureglycerinäther (also die Fette und Oele) gespalten oder „verseift"; es bildet sich der zugehörige Alkohol (das Glycerin) und die betreffenden Salze der Fettsäuren (K, Na, Ca—Salze = Seifen, Pb-Salz = Pflaster).



In der That wurde das Glycerin früher ausschliesslich in der Weise gewonnen, dass man die Fette und Oele mit starken Basen verseifte. Die von den erhaltenen Seifen getrennte Unterlauge wurde eingeengt und aus ihr das Glycerin durch Destillation abgeschieden. Diese Methode kommt indessen jetzt nur noch in denjenigen Fällen in Betracht, in denen das Glycerin als Nebenproduct bei der Seifenfabrikation gewonnen wird. — Die weitaus grössten Mengen werden augenblicklich bei der Stearinsäurefabrikation (zu Stearinkerzen) erhalten. Es werden die Fette hierbei nicht mit ätzenden Alkalien,

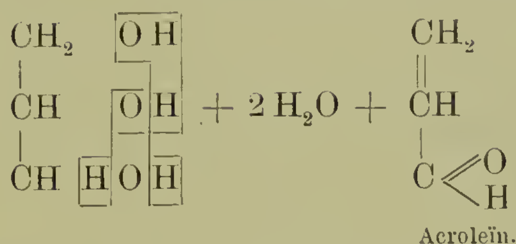
sondern durch überhitzten Wasserdampf zerlegt. Dies hat den Vortheil, dass nicht die Seifen, aus denen man früher durch mineralische Säuren die Fettsäuren abschied, erhalten werden, sondern direct die Fettsäuren selbst.



Die nach dem Verseifungsprocess mit Wasserdampf auf der Unterlauge schwimmenden freien Fettsäuren werden mechanisch entfernt. Die Unterlauge wird bei niedriger Temperatur (im Vacuum) eingedampft, bis sie das spec. Gewicht 1,15 zeigt und nun mittelst gespannter Wasserdämpfe auf 110° erhitzt. Es destilliren nun mit dem Wasser bei dieser Temperatur alle flüchtigen Fettsäuren über. Sobald das Destillat nicht mehr sauer reagirt, wird die Temperatur der überhitzten Wasserdämpfe auf 180° gesteigert. Es destillirt nun mit den übergehenden Wasserdämpfen reines Glycerin. Durch systematische Kühlvorrichtungen gelingt es, in dem ersten Kühlbehälter fast wasserfreies reines Glycerin zu condensiren, die nächsten Kühlbehälter enthalten mehr oder minder wasserhaltiges Glycerin, welches durch Erhitzen im Vacuum concentrirt wird. — Früher versuchte man, durch chemische Agentien (Oxalsäure, Schwefelsäure etc.) das bei der Verseifung mit Basen (Kalk) gewonnene Glycerin zu reinigen; man sah aber bald ein, dass ein wirklich reines Präparat nur durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf erhalten werden kann.

Das reine, wasserfreie Glycerin ist eine farb- und geruchlose, sirupdicke Flüssigkeit, von rein süssem Geschmack. Sein spec. Gewicht ist = 1,264 bei 15°. An der Luft verändert es sich chemisch nicht, es zieht aber allmählig Feuchtigkeit an und wird specifisch leichter. Die hygroscopischen Eigenschaften des Glycerins sind der Grund, weshalb dasselbe auf die Haut gebracht lästiges Brennen erzeugt; zum kosmetischen Gebrauch sollte daher stets nur verdünntes Glycerin (mit 30% H_2O) angewendet werden. Aus dem gleichen Grunde dient das Glycerin als Conservirungsmittel für mancherlei Präparate; es entzieht den Geweben Wasser und macht dadurch Fäulniss unmöglich. — Stark abgekühltes reines Glycerin erstarrt, namentlich wenn es häufigen Erschütterungen ausgesetzt war, bisweilen zu einer einzigen Krystallmasse. Ein Glycerinkrystall genügt, um eine grosse Quantität abgekühlten Glycerins beim Hineinwerfen augenblicklich krystallinisch erstarren zu lassen. — In ganz reinem Zustande kann das Glycerin ohne Zersetzung erhitzt werden; es destillirt dann bei 290°. Enthält es aber auch nur geringe Mengen von Verunreinigungen, so zer-

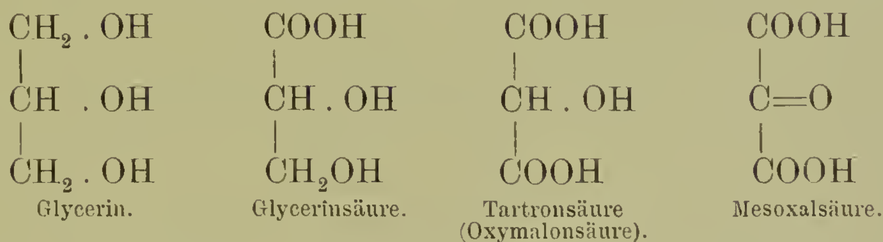
setzt es sich beim Erhitzen schon unterhalb 290° in Acroleïn und Wasser.



Der Glycerindampf ist brennbar, ebenso die Zersetzungsproducte des Glycerins, so dass sowohl beim Verflüchtigen, als auch beim Verbrennen das Glycerin keinen Rückstand hinterlässt. Mit Wasser und Alkohol lässt es sich in jedem Verhältniss klar mischen; nicht aber mit Aether, Chloroform und fetten Oelen. Für eine ganze Reihe von Substanzen erweist es sich als ein ausgezeichnetes Lösungsmittel, z. B. für Carbolsäure, Salicylsäure, Alkaloide, Kupferhydroxyd, Bismuthhydroxyd, Bleihydroxyd, Eisenhydroxyd, Arsenigsäureanhydrid u. a. m.

Bei der Oxydation bleibt der Character der das Glycerin bildenden alkoholischen Gruppen vollkommen gewahrt: Die beiden primären alkoholischen Gruppen gehen in Carboxylgruppen, die secundär alkoholische Gruppe geht in die Ketongruppe über.

Oxydationsproducte des Glycerins:



Die werthvollen Eigenschaften des Glycerins, nämlich, dass es namentlich in wasserhaltigem Zustande nicht fest wird, dass es ferner weder verdampft noch an der Luft sich verändert, ausserdem seine conservirenden Eigenschaften haben es zu einem in vielen Zweigen der Technik gebrauchten Consumartikel gemacht. Man benützt es u. a. zum Füllen der Gasuhren; als Zusatz zum Modellirthon, um das Erhärten desselben zu verhindern; als Zusatz zu Pergamentpapier, um dasselbe geschmeidig zu machen; als Zusatz zu kosmetischen Präparaten; als Schmiermaterial für Uhren etc.,

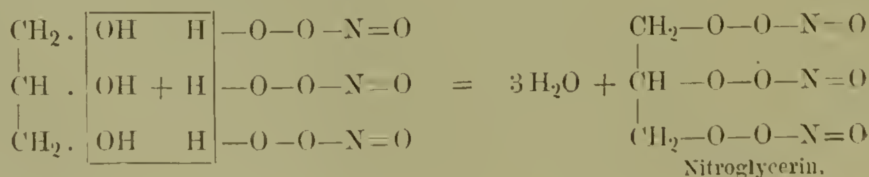
zum Conserviren und Einschliessen von anatomischen bezw. microscopischen Präparaten; zum Conserviren von Arzneistoffen, z. B. Lymphe. Mit Leim zusammen dient es zur Herstellung von Massen für Buchdruckerwalzen und für Hectographen; mit Mennige oder Bleiglätte giebt es Kitte von grosser Plasticität. Von hervorragender Wichtigkeit ist es endlich für die Fabrikation von Nitroglycerin und Dynamit. Das Glycerin des Arzneibuches ist reines, 14–16 % Wasser enthaltendes Glycerin. Es verhält sich im Allgemeinen ebenso wie das besprochene wasserfreie Präparat. Sein spec. Gewicht ist = 1,225—1,235.

Prüfung. Man erkennt: Mineralische Verunreinigungen an dem Rückstand beim Verbrennen. In dem mit 5 Th. Wasser verdünnten Glycerin: Kupfer, Blei durch Färbung mit Schwefelwasserstoffwasser; Chloride durch Trübung mit Silbernitrat, Sulfate durch Trübung mit Baryumnitrat; Calciumsalze durch Trübung mit Ammoniumoxalat. — 1 ccm Glycerin werde mit 1 ccm Ammoniakflüssigkeit zum Sieden erhitzt und der siedenden Flüssigkeit alsdann 3 Tropfen Silbernitratlösung zugegeben. Innerhalb 5 Minuten darf in der Mischung weder eine Färbung, noch eine Ausscheidung stattfinden (Akroleïn, arsenige Säure). — Wird 1 ccm Glycerin mit 3 ccm Zinnchlorürlösung versetzt, so darf im Laufe einer Stunde eine Färbung nicht eintreten (Arsen). — 1 ccm Glycerin mit 1 ccm Natronlauge erhitzt, soll sich weder bräunen (Zucker), noch Ammoniakgeruch verbreiten (Ammoniaksalze). — Mit verdünnter Schwefelsäure schwach erwärmt soll es keinen ranzigen Geruch geben (Buttersäure).

Der Arzt vermeide es, unverdünntes Glycerin mit leicht Sauerstoff abgebenden Substanzen wie *Kalium permanganicum, Acidum chromicum, Acidum nitricum* zusammen zu verordnen, da solche Mischungen zu Explosionen neigen.

Nitroglycerin, $C_3H_5(ONO_2)_3$. Man trägt in ein möglichst kalt gehaltenes Gemisch von 6 Th. Nordhäuser Schwefelsäure und 2 Th. rauchender Salpetersäure in kleinen Portionen 1 Th. Glycerin ein. Ist das Ganze innig gemischt, so lässt man es etwa 10 Minuten stehen und giesst es in die 6—7fache Menge kalten Wassers. Das gebildete Nitroglycerin sinkt zu Boden und kann durch Auswaschen weiter gereinigt werden.

Der Name Nitroglycerin für diese Verbindung ist ein falscher. Dieselbe ist kein Nitrokörper, sondern ein Salpetersäureäther des Glycerins. Die Reaction verläuft wie folgt:



Dies wird dadurch bewiesen, dass es durch Aetzalkalien in Glycerin und Salpetersäure gespalten wird; ein Verhalten, das keinem Nitroderivat eigen ist.

In reinem Zustande explodirt das Nitroglycerin nur durch Stoss und Schlag, in unreinem aber bisweilen freiwillig ohne jede äussere Veranlassung. Es ist aus diesem Grunde vom Bahntransport ausgeschlossen und muss stets an Ort und Stelle bereitet werden. Dynamit ist mit etwa dem 3fachen seines Gewichtes imprägnirte Infusorienerde (Kieselguhr). Es hat den Vorzug, durch Schlag nicht zu explodiren, es entzündet sich nur durch künstliche Zündung. Da seine Wirkung etwa die 8fache des Schiesspulvers ist, da es ferner durch Feuchtigkeit nicht leidet, so findet es in der Sprengtechnik ausgedehnte Verwendung.

In der Medicin führt das Nitroglycerin auch die Namen *Glonoïn* und *Angioneurosin*.

Fette und Oele.

Ihrer chemischen Zusammensetzung nach sind es neutrale Aether des Glycerins mit organischen Säuren und zwar meist Gemenge von Aethern verschiedener Säuren. Vorzugsweise sind in ihnen enthalten Glycerinäther der Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2$, Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$ und der Oelsäure $C_{18}H_{34}O_2$. Ausserdem kommen vor Glycerinäther der Myristinsäure, Laurinsäure, Caprinsäure, Caprylsäure, Capronsäure, Buttersäure, ferner der Erucasäure, Tiglinsäure, Leinölsäure, Ricinusölsäure u. a. m.

Palmitinsäure und Stearinsäure bilden Glycerinäther von mehr fester Consistenz; der Oelsäureglycerinäther dagegen hat ölige Beschaffenheit. Man nennt daher „Oele“ die an Oelsäureglycerinäther reichen, flüssigen Fette, während die mehr Palmitinsäure und Stearinsäure enthaltenden je nach ihrer Consistenz „Fette“ oder „Talge“ heissen.

Sie sind sämmtlich entweder vegetabilischen oder animalischen Ursprungs. Bei den Pflanzen sind besonders ölreich die Samen und Früchte (Senf, Raps, Lein, Mohn, Mandeln, Oliven), im Thierreiche dagegen liefern die verschiedensten Organe Fett.

Die Gewinnung erfolgt namentlich bei den animalischen Fetten

durch Ausschmelzen der zerkleinerten, fetthaltigen Gewebe. Die vegetabilischen Fette werden entweder durch kalte oder warme Pressung der betreffenden Rohmaterialien erhalten, in neuerer Zeit gewinnt man sie auch durch Extraction der letzteren mit Aether, Benzin, Schwefelkohlenstoff.

In reinem Zustande sind alle Fette farblos; die natürlich vorkommenden sind jedoch sehr häufig durch gewisse andere Substanzen gefärbt, z. B. durch Chlorophyll (Ol. Olivar. viride, Ol. Lauri), ferner durch Gallenfarbstoffe (Bärenfett). Der Farbstoff des Leberthrans ist noch nicht näher bekannt. Die animalischen Fette enthalten häufig noch Cholesterin, ein noch nicht näher bekanntes Product des thierischen Stoffwechsels. Sie lösen sich sämmtlich in Schwefelkohlenstoff, Benzin, Chloroform, Aether, Benzol. In Alkohol sind sie nur wenig löslich, die festen Fette können aus Alkohol krystallisirt werden. In Wasser sind sie unlöslich; sie werden durch dieses aber in kürzerer oder längerer Zeit in derselben Weise, wie beim Glycerin erörtert wurde, zerlegt. Es bildet sich Glycerin und die bezüglichen Fettsäuren. Wenn diese letzteren einen unangenehmen Geruch besitzen, so bezeichnet man diesen Verseifungsvorgang mit dem Ausdruck „Ranzigwerden". Das spec. Gewicht aller Fette und Oele ist geringer als das des Wassers; das der meisten bewegt sich zwischen 0,92 und 0,93, Leinöl aber (0,940) und Ricinusöl (0,963) nähern sich dem Wasser sehr. In frischem Zustande reagiren alle bisher bekannten Fette neutral.

Einige Fette, namentlich einige vegetabilische Oele, z. B. Leinöl, Mohnöl, Nussöl haben die Eigenschaft, der Luft ausgesetzt sich zu verdicken und allmählig einen elastischen Firniss zu geben. Diese bezeichnet man mit dem Namen der trocknenden Oele. Bei diesem Vorgang wird unzweifelhaft Sauerstoff aufgenommen, genaueres ist jedoch hierüber nicht bekannt.

Die Fette können unzersetzt nicht destillirt werden; bei zu hohem Erhitzen zersetzen sie sich namentlich unter Bildung von Acroleïn, „sie brennen an" und nehmen dann einen eigenthümlichen Bratengeruch an. Durch Kochen mit Alkalien, Bleioxyd und anderen Basen werden alle Fette verseift, d. h. es bilden sich die Salze der betreffenden Fettsäuren und freies Glycerin.

Adeps, Schweineschmalz. Das Schwein, Sus Scropha domesticus, lagert in seinem Organismus zwei Fettschichten ab. Die eine, direct unter der Haut liegende, der Speck, ist von weicherer, die andere in der

Bauchhöhle, namentlich am Netz (omentum) und an den Nieren abgesetzte, der Schmeer, ist von etwas härterer Consistenz. Letztere, der Schmeer, ist das Ausgangsmaterial zur Gewinnung des medicinischen Schweineschmalzes. In dem Schmeer ist das Fett von häutigen Membranen eingeschlossen; man zerschneidet daher den Schmeer in möglichst kleine Würfel, wäscht diese mit destillirtem Wasser und schmilzt sie nach dem Abtrocknen mit Fliesspapier in einer Porzellanschale auf dem Dampfbade aus. Das flüssige Fett wird abcolirt und der Rückstand auf freiem Feuer nochmals zur Gewinnung einer geringeren Sorte Fett erhitzt und dann abgepresst. Im Rückstand bleiben die sog. Grieben. — Das Fett des Handels ist vielen Verunreinigungen und Verfälschungen ausgesetzt. Um demselben ein empfehlendes weisseres Aussehen zu geben, wird nicht selten Soda- oder Boraxlösung eingerührt; um seine Haltbarkeit zu erhöhen, wird Kochsalz zugesetzt. Verfälschungen sind namentlich Wasser, Stärkemehl, anorganische Zusätze, wie Talkstein, ferner Mineralfette oder Paraffine. Seiner chemischen Zusammensetzung nach ist das Schweineschmalz ein Gemenge wechselnder Mengen und zwar durchschnittlich von 40 % Stearin- und Palmitinsäureglycerinäther und 60 % Oelsäureglycerinäther.

Prüfung. Es schmelze bei 36—42° zu einer farblosen klaren Flüssigkeit (Trübung = Wasser; Bodensätze = mineralische Verunreinigungen, Stärke etc.). — Eine Lösung von 10 g Schweineschmalz, 10 g Chloroform, 10 g Alkohol und 0,2 ccm Normal-Kalilauge muss mit Phenolphthaleïn sich röthen, andernfalls ist das Säuregehalt zu hoch. — Paraffine (Mineralöle), bleiben beim Verseifen mit Kalilauge und Weingeist verseift zurück.

Für die Qualität des Fettes sind noch nachstehende Punkte von Wichtigkeit. Das im Winter gesammelte ist besser und haltbarer als Sommerfett; im Allgemeinen wird auch das Fett männlicher Thiere dem von weiblichen vorgezogen. Ebenso ist das Fett schlecht genährter oder kränklicher Thiere weniger werthvoll als dasjenige kräftiger und gesunder Thiere.

Bei mangelhafter Aufbewahrung neigt das Schweineschmalz, namentlich wenn es auch nur geringe Mengen Wasser enthält, zum Ranzigwerden. Es kann im ranzigen Zustande zu schweren Reizungen der Haut Veranlassung geben.

Sebum ovile, Hammeltalg, Unschlitt, wird aus dem in der Bauchhöhle abgelagerten Fette des Schafes (Ovis aries) in gleicher Weise wie das Schweineschmalz durch Auslassen im Wasserbade gewonnen. — Seiner chemischen Zusammensetzung nach besteht es wesentlich aus Stearinsäureglycerinäther; in geringeren Mengen enthält es Palmitinsäure- und Oelsäureglycerinäther. Es ist ein weisses, härtliches Fett, das bei ungefähr 47° klar schmilzt. Es soll eigenthümlich „bockig", aber nicht ranzig riechen. Ranziger Hammeltalg verräth sich übrigens in der Regel durch schwache Gelbfärbung an der Oberfläche, namentlich an den Kanten.

Prüfung. 1 Th. Hammeltalg wird mit 5 Th. warmem Weingeist behandelt. Das letztere röthet Lackmuspapier und trübt sich auf Zusatz von Wasser, wenn zu viel freie Säuren zugegen sind.

Ranziger Talz wirkt ebenso, wie ranziges Schweineschmalz reizend.

Oleum Amygdalarum, Mandelöl, ist das durch Pressung gewonnene fette Oel von süssen oder bitteren Mandeln. Dieselben werden zu grobem Pulver gestossen und im Sommer bei Lufttemperatur, im Winter zwischen schwach erwärmten Pressplatten (30—35°) unter starkem Druck gepresst. Süsse Mandeln enthalten etwa 55 % fettes Oel, durch Pressen werden etwa 50 % gewonnen. Bittere Mandeln enthalten etwa 45 % fettes Oel, durch Pressen werden meist zwischen 35—40 % erhalten. Im Handel kommen bisweilen unter dem Namen Mandelöl die durch Pressen verschiedener Fruchtkerne, z. B. Pfirsichkerne, Aprikosenkerne, erhaltenen Oele vor, ausserdem werden oft billigere Oelsorten, wie Mohnöl, Sesamöl, Nussöl, Arachidenöl, substitnirt. (Verschneiden!)

Reines, gutes Mandelöl ist klar und hellgelb, besitzt keinen kratzenden, sondern milden, süssen Geschmack und beinahe gar keinen Geruch. Es besteht zum grössten Theile (80—90 %) aus Oelsäureglycerinäther neben geringen Mengen (10—20 %) Palmitin- und Stearinsäureglycerinäther. Aus diesem Grunde bleibt es auch bei —10° noch flüssig; zwischen —10 und —20° verdickt es etwas, der grösste Theil aber bleibt trotzdem noch flüssig. Sein spec. Gewicht liegt zwischen 0,915 und 0,920. (Die spec. Gewichte von Mohnöl, Arachidenöl, Nussöl, Sesamöl liegen zwischen 0,920 und 0,930.)

Werden 2 ccm Mandelöl mit einer Mischung aus 1 ccm Wasser und 1 ccm rauchender Salpetersäure kräftig durchschüttelt, so soll eine weissliche, keineswegs braun oder roth gefärbte Mischung entstehen, welche sich nach Verlauf mehrerer Stunden in eine harte weisse Masse und einen fast farblosen flüssigen Antheil scheidet (Elaïdinprobe). Diese Probe characterisirt das Mandelöl ziemlich von allen Oelen, mit welchen es etwa verschnitten werden könnte; altes Mandelöl, sowie das Oel der Pfirsich- und Aprikosenkerne, Sesamöl, färben sich dabei roth, Arachidenöl, Mohnöl geben nicht festes Elaïdin, sondern schmierige Massen.

Oleum Jecoris, Leberthran, wird durch Ausschmelzen der fettreichen frischen Lebern der Dorsche (Gadus Morrhua) gewonnen. Die besten Sorten sind diejenigen, welche mit möglichster Sorgfalt und durch Anwendung geringer Wärme gewonnen werden. Dieselben zeichnen sich durch schwache Färbung, Klarheit (Blankheit) und relativ angenehmen Geruch und Geschmack aus. Billigere Marken werden durch Ausschmelzen der Lebern auf freiem Feuer gewonnen; sie sind dunkler gefärbt und besitzen mehr oder minder unangenehmen Geruch und kratzenden Geschmack.

In chemischer Hinsicht ist der Leberthran ein Gemenge von etwa 70 % Oelsäureglycerinäther und etwa 25 % Palmitinsäureglycerinäther mit geringen Mengen Stearinsäureglycerinäther. Es scheinen auch freie Fettsäuren enthalten zu sein, wenigstens reagiren alle Thrane schwach sauer. — Ausserdem enthält er geringe Mengen Gallenstoffe, Cholesterin und Spuren von Jod (etwa 0,01 %).

Prüfung. Leberthran sei blank, nicht ranzig und scheide bei 0° kein festes Fett ab (was nicht aus Lebern gewonnene Fischöle thun). — Es röthe mit Weingeist befeuchtetes Lackmuspapier nur schwach (starke Röthung und zu hoher Säuregehalt). — Wird eine Lösung von 1 Tropfen Leberthran in 20 Tropfen Schwefelkohlenstoff mit 1 Tropfen conc. Schwefelsäure

geschüttelt, so nimmt die Mischung für einen Augenblick eine schön violette Färbung an. Lipochrom-Reaction, characteristisch für Leberthran, unterscheidet diesen von den anderen, nicht aus Lebern gewonnenen Fischölen (Thranen).

Der Werth des Leberthran wird darauf zurückgeführt, dass er ein leicht verdauliches Fett ist, welches lange Zeit hindurch gut ertragen wird.

Oleum Olivarum, Olivenöl, Provenceröl. Der an den Küsten des Mittelmeeres in ausgedehntem Massstabe cultivirte Oelbaum, Olea Europaea, liefert Früchte, deren Fruchtfleisch (pericarpium) ausserordentlich reich (bis zu 33% seines Gewichtes) an fettem Oel ist. Zur Gewinnung des letzteren werden die Anfangs November reifenden Früchte auf Mühlen gequetscht und kalt gepresst. Das so gewonnene Oel ist von hellgelber Farbe und besonders angenehmem Geruch und Geschmack. Es ist die geschätzteste Sorte und führt im Handel den Namen „Jungfernöl". Aus den Pressrückständen werden durch Anrühren mit heissem Wasser und nochmaliges Pressen weitere Quantitäten eines immer noch zu Speisezwecken geeigneten Oeles gewonnen. Die nunmehr noch in den Presskuchen hinterbleibenden Oelreste werden entweder durch Kochen mit Wasser abgeschieden oder dadurch, dass man die Rückstände einer fauligen Gährung überlässt. Die so gewonnenen Sorten sind meist durch Chlorophyll stark grün gefärbt, besitzen weniger angenehmen Geruch und Geschmack als die ersteren und werden daher ausschliesslich zu technischen Zwecken, z. B. zur Darstellung von Pflastern und Seifen verwendet. — In chemischer Hinsicht besteht das Olivenöl aus etwa 70% Oelsäureglycerinäther und etwa 30% Palmitinsäure- und Arachinsäureglycerinäther. Ausserdem enthält es geringe Mengen Cholesterin und Chlorophyll. Als beste Sorten gelten die Oele von Aix, Nizza, Gallipoli.

Oleum Olivarum des Arzneibuches soll durch kalte Pressung erhalten und entweder hellgelb oder schwach grünlich sein, einen eigenthümlichen, aber nur schwachen Geruch und angenehmen Geschmack besitzen. Das spec. Gewicht sei = 0,915—0,918 (die spec. Gewichte von Mohnöl, Arachidenöl, Nussöl, Sesamöl liegen zwischen 0,920—0,930). — Bei etwa 10° fängt das Olivenöl an sich zu trüben, bei 0° erstarrt es zu einer salbenartigen Masse.

Prüfung. Mischt man gleichviel Salpetersäure und Schwefelsäure und schüttelt 2 Th. des erkalteten Säuregemisches einen Augenblick mit einer Mischung aus 1 Th. Schwefelkohlenstoff und 1 Th. Olivenöl, so darf nach dem Absetzen der Säureschicht an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten eine grüne oder rothe Zone sich nicht bilden (es würden geben: Sesamöl rothe, Baumwollsamenöl grünliche, Buchenkernöl röthlichgelbe Färbung).

Oleum Olivar. commune. Unter diesem Namen hat das Arzneibuch die zum äusserlichen Gebrauch und zur Darstellung von Pflastern dienenden billigeren Sorten aufgenommen, welche durch Gährung oder durch Auskochen mit Wasser aus den Pressrückständen oder aus dem Olivenabfall gewonnen werden. — Es ist entweder von dunkelgelber oder grünlicher Farbe und wird, weil es mehr Palmitinsäureglycerinäther enthält als das erstere, leichter trübe und breiartig. In der Kälte wird es fast starr. Geruch und Geschmack sind nicht gerade sehr angenehm.

Dieses Oel eignet sich nur zur Darstellung pharmaceutischer Präparate (Pflaster); es wird wegen seiner wechselnden Eigenschaften (hoher Säuregehalt) vom Arzte niemals verordnet.

Oleum Ricini, Ricinusöl. Die Samen von Ricinus communis enthalten etwa 50% fettes Oel, welches durch Pressen gewonnen werden kann. Das durch kalte Pressung des enthülsten Samens erhaltene ist weniger gefärbt, von milderem Geruch und Geschmack und daher die werthvollere Sorte; heiss gepresstes Oel ist mehr gelblich gefärbt und besitzt stärkeren Geruch und kratzenden Geschmack.

Das Ricinusöl besteht vorwiegend aus dem neutralen Glycerinäther der Ricinusölsäure (Ricinolsäure). Daneben enthält es geringe Mengen von Aethern anderer Fettsäuren. Vor allen anderen Oelen characterisirt es sich durch sein hohes spec. Gewicht und durch seine Löslichkeit in Spiritus und in conc. Essigsäure. Es gehört ausserdem zu den trocknenden Oelen.

Es sei von blassgelblicher Farbe, sein spec. Gewicht sei = 0,950—0,970. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es so zähe, dass es sich in Fäden ausziehen lässt. Bei 0° trübt es sich unter Abscheidung krystallinischer Flocken, bei — 18° erstarrt es zu einer butterähnlichen Masse. — Es besitzt eigenthümlichen Geruch und Geschmack und trocknet in dünnen Schichten ausgebreitet langsam ein.

Prüfung. Mit conc. Essigsäure und wasserfreiem Alkohol lässt es sich in jedem Verhältniss klar mischen. — Desgleichen löst es sich in 1—3 Th. Weingeist klar auf. (Trübung würde die Anwesenheit fremder Oele anzeigen.) — Werden 3 ccm Ricinusöl in 3 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst und mit 1 ccm conc. Schwefelsäure kurze Zeit durchschüttelt, so darf die Mischung keine braune Färbung annehmen (fremde Oele, namentlich Sesamöl).

Anwendung. Als Abführmittel. Die abführende Wirkung wird nicht durch die Anwesenheit eines drastischen Stoffes (Alkaloid, Harz) bedingt.

Lanolinum, Lanolin, Wollfett. Diese Substanz ist chemisch nicht zu den Fetten zu rechnen, weil sie kein Glycerinester ist, vielmehr aus Estern von Fettsäuren mit Cholesterin (Cholesterin oder Cholestearin ist ein Alkohol $C_{26}H_{43}$. OH) besteht. Das Ausgangsmaterial zur Darstellung ist der sog. Wollschweiss, d. h. das von den Wollhaaren der Schafe abgesonderte Fett. Das in den Wollwäschereien gewonnene rohe Wollfett enthält neben Cholesterinfettsäureäthern noch freie Fettsäuren und Glycerinfette. Man behandelt dasselbe mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien, wodurch eine Art Emulsion entsteht, aus welcher durch Centrifugiren das Lanolin (ähnlich dem Rahm der Milch) abgeschieden und durch weitere Behandlung gereinigt wird.

Die wasserfreie Substanz heisst *Lanolinum anhydricum;* durch Zusammenkneten mit Wasser werden ihr etwa 30% Wasser einverleibt. Diese Mischung kommt als Lanolin schlechthin in den Handel.

Lanolin ist unter gewöhnlichen Bedingungen fast unverseifbar, auch dem Ranzigwerden nicht unterworfen. Aus dem letzteren Grunde wurde es von

Liebreich als Salbengrundlage empfohlen. Es hat die Eigenschaft, fast ein gleiches Gewicht Wasser aufzunehmen.

Seifen.

Die Säureäther werden, wie wir gesehen haben, durch Behandeln mit ätzenden Basen gespalten; man erhält dabei die zugehörigen Alkohole und das Salz der betreffenden Säure. So entstand durch Behandeln des Essigsäureäthyläthers mit Kalilauge neben essigsaurem Kalium Aethylalkohol.



$$CH_3COO|C_2H_5 + K|OH = CH_3COOK + C_2H_5.OH.$$

Die natürlich vorkommenden Fette und Oele haben wir gleichfalls als Säureäther und zwar als Aether des Glycerins mit gewissen Fettsäuren kennen gelernt; als solche verhalten sie sich beim Behandeln mit Basen dem eben genannten Essigäther ganz analog, sie werden gleichfalls unter Bildung des zugehörigen Alkohols, des Glycerins, und der Salze der betreffenden Säuren zerlegt. Dieser Spaltungsprocess, den wir beim Glycerin näher besprochen haben, wird Verseifung genannt, weil die dabei resultirenden Salze der Fettsäuren im gewöhnlichen Leben den Namen Seifen führen. — Von Basen, welche bei der Verseifung practisch in Frage kommen, sind zu merken Kaliumhydrat, Natriumhydrat, Calciumhydrat, Magnesiumhydrat und Ammoniak. Je nachdem man zur Verseifung die eine oder die andere dieser Basen in Anwendung zieht, erhält man die Kaliumsalze, Natrium- etc. Salze der betreffenden Fettsäuren, welche dann nach den Basen die Namen Kali-, Natron-, Kalk-, Magnesia- oder Ammoniakseifen führen. Von diesen sind in Wasser löslich die Kali- und die Natronseifen; Kalk- und Magnesiaseifen sind in Wasser unlöslich. Ammoniakseifen sind sehr unbeständige Verbindungen, welche leicht zur Zerlegung neigen. — Als Seifen im eigentlichen Sinne des Wortes versteht der Laie überhaupt nur die in Wasser löslichen und schäumenden Kali- und Natronseifen. Generell ist hervorzuheben, dass das Kaliumhydrat die Neigung hat, Seifen von weicher Consistenz zu bilden; es sind daher die sogenannten „Schmierseifen“ durchweg Kaliseifen, während das Natriumhydrat feste, harte Seifen liefert, die „Kernseifen oder Natronseifen“. Auch die Art der Fettsäuren ist

nicht ohne Einfluss auf die Consistenz der Seifen. Säuren mit niedrigem Kohlenstoffgehalt, z. B. Buttersäure, geben weichere Seifen (*Sapo e butyro*) als Säuren mit hohem Kohlenstoffgehalt, z. B. Stearinsäure. Die Oelsäure zeigt die Tendenz, weiche Seifen zu bilden.

Kali- und Natronseifen sind sowohl in Wasser wie in Alkohol löslich. Heiss gesättigte Seifenlösungen gelatiniren beim Erkalten (Opodeldoc), weil Seife in kaltem Alkohol oder Wasser sich viel weniger löst als in heissem. Versetzt man eine wässrige Seifenlösung mit einem leicht löslichen Salz, z. B. Kochsalz, so entzieht dieses der Seife das Wasser; — die Seife scheidet sich unlöslich aus, sie wird „ausgesalzen". Dabei werden durch Aussalzen mit Kochsalz die weichen Kaliseifen in harte Natronseifen umgewandelt.

Practisch geschieht die Darstellung der Seifen in der Weise, dass man entweder Fette oder Oele, oder aber freie Fettsäuren, z. B. Oelsäure (Oleïn) mit wässrigen Lösungen der ätzenden Alkalien kocht. Im Verlaufe der Verseifung entsteht ein dicklicher Brei, der „Seifenleim", welcher, wenn man Fette verwendet hatte, neben der Seife noch Wasser, alles Glycerin, überschüssiges Alkali und sonstige Verunreinigungen enthält. Dass die Verseifung beendet ist, erkennt man daran, dass der gebildete Seifenleim in Wasser ohne Abscheidung öliger Tropfen löslich ist. Bei der Darstellung von Kaliseifen verzichtet man in der Regel auf Beseitigung des beigemengten Glycerins und des überschüssigen Alkalis. — Die Natronseifen dagegen werden von diesen Verunreinigungen in der Regel befreit. Zu diesem Zweck versetzt man die wässrige Seifenlösung mit so viel Kochsalz (man salzt sie aus), dass die Seife sich unlöslich abscheidet. Dieselbe wird von der das Glycerin und das überschüssige Alkali enthaltenden „Unterlauge" abgehoben, mit Wasser gewaschen, geschmolzen und in Formen (Riegel) gegossen. So behandelte Seifen von nicht mehr als etwa 20 % Wassergehalt heissen Kernseifen. Ganz neuerdings wird die Seife durch Centrifugiren von der ihr anhaftenden Lauge fast vollkommen befreit. Durch allerlei Kunststücke verstehen es die Seifenfabrikanten, der Seife unbeschadet ihres äusseren Ansehens minderwerthige Zusätze zu geben, z. B. Wasser (bis zu 60 %), Stärke, Wasserglas, Talksteinpulver. Ferner wird sehr häufig ein Theil des Fettes durch billige Harze, z. B. Colofonium, ersetzt. Letzteres, wie wir später sehen werden, aus mehreren Säuren bestehend, giebt

mit ätzenden Alkalien ebenfalls den Seifen ähnliche Salze, welche Harzseifen genannt werden.

Die gewöhnliche Hausseife ist in der Regel Natronseife aus Talg; die Marseillerseife eine Natronseife aus Olivenöl, die kosmetischen Seifen des täglichen Lebens sind meist Natronseifen aus Cocosöl. Die medicinische Seife ist eine neutrale Natronseife aus Olivenöl und Schweineschmalz. Die gewöhnliche Schmierseife ist Kaliseife aus Leinöl oder Hanföl; sie enthält oft grosse Mengen von Harzseife.

Gute Seife muss vollkommen neutral sein, d. h. weder unverseiftes Fett, noch freies Alkali enthalten. Ersteres erkennt man daran, dass die Seife sich fettig anfühlt und beim Auflösen in Wasser ölige Tropfen abscheidet. Freies Alkali wird dadurch erkannt, dass beim Betupfen der Seife mit Mercurichloridlösung ein gelber Fleck von Mercurioxyd entsteht. — Sie muss ferner in destillirtem Wasser vollkommen klar löslich sein; eine Trübung rührt, abgesehen von betrügerischen Zusätzen, in der Regel von einem Gehalt an Kalk- und Magnesiaseifen her. — Der Wassergehalt einer Seife wird durch Trocknen einer gewogenen Menge bei 110 ° C. bestimmt; mehr als 25 % Wasser sind für Kernseifen unzulässig. Mineralische Zusätze ergeben sich aus der Analyse der Asche, organische, wie Stärke, werden meist schon beim Auflösen in Wasser oder Alkohol unlöslich zurückbleiben.

Nicht alle Oele lassen sich gleich gut verseifen, nur schwierig beispielsweise der Leberthran, am leichtesten das Cocosöl. Letzteres vermittelt die Verseifbarkeit sonst schwer zu verseifender Fette und wird daher solchen stets zugesetzt. — Ferner ist auf die Leichtigkeit der Verseifung von Einfluss die Concentration der Laugen; dieselben dürfen weder zu dünn, noch zu concentrirt sein.

In wenig Wasser lösen sich die Kali- und Natronseifen klar auf. Durch viel Wasser werden sie — so nimmt man vorläufig an — zersetzt in freies Alkali und freie Fettsäuren. Auf diesem Umstande soll die Wirkung der Seifen als Reinigungsmittel beruhen. Das freie Alkali wirkt lösend auf die Unreinigkeiten, die freien Fettsäuren hüllen dieselben ein, so dass sie vom spülenden Wasser weggeschwemmt werden können. Durch starke Säuren werden aus allen Seifen die freien Fettsäuren abgeschieden. Es beruhte darauf früher die Darstellung der letzteren und gegenwärtig die analytische Bestimmung der Seifen.

Die medicinische Wirkung der Seifen und Seifenpräparate (ein-

schliesslich der sog. Linimente) beruht darauf, dass sie die talgartigen Massen, welche die Epidermis durchsetzen und die Drüsenmündungen der Hautdecken ausfüllen, lösen, dass sie ferner die Epidermis maceriren und dadurch zur Aufnahme von Arzneisubstanzen vorbereiten.

Sapo medicatus, medicinische Seife. Zu 120 Th. im Dampfbade erwärmter Natronlauge wird unter Umrühren allmählig ein geschmolzenes Gemisch von 50 Th. Olivenöl und 50 Th. Schweineschmalz zugegeben und unter Umrühren eine halbe Stunde lang auf dem Dampfbade erhitzt. Hierauf setzt man 12 Th. Weingeist hinzu und erwärmt so lange weiter, bis die Masse ein ganz gleichmässiges Aussehen annimmt. Ist dies der Fall, so fügt man unter Umrühren allmählig 200 Th. destill. Wasser hinzu und setzt das Erwärmen fort, bis sich ein gleichmässiger „Seifenleim“ gebildet hat, der in Wasser ohne Abscheidung fettiger Theilchen löslich ist. — Hierauf setzt man eine filtrirte Lösung von 25 Th. Chlornatrium und 3 Th. krystall. Soda in 80 Th. Wasser hinzu und erhitzt unter Umrühren so lange, bis die Seife sich unlöslich abgeschieden hat. Nach dem Erkalten hebt man dieselbe von der Unterlauge ab, wäscht sie mit geringen Mengen destill. Wassers mehreremale ab, presst sie dann vorsichtig aber scharf zwischen Filtrirpapier und schneidet sie in kleine Stücke, welche man an einem warmen Orte trocknet.

Zu dieser Vorschrift wäre Folgendes hinzuzufügen: Der Alkoholzusatz hat den Zweck, die Verseifung möglichst zu beschleunigen, der Wasserzusatz die Bildung des Seifenleimes zu veranlassen. — Das Arzneibuch lässt das Aussalzen mit einer Soda enthaltenden Kochsalzlösung vornehmen. Der Sodazusatz hat den Zweck, etwa im Kochsalz enthaltene Magnesium- und Calciumverbindungen als Carbonate niederzuschlagen, um so die Bildung unlöslicher Magnesium- und Calciumseifen zu vermeiden.

Prüfung. Die medicinische Seife sei weiss und nicht ranzig. In Wasser und in Weingeist sei sie vollkommen löslich (Calcium- und Magnesiumseife würden ungelöst bleiben). — Die wässrige und auch die alkoholische Lösung sollen durch Schwefelwasserstoff nicht verändert (Metalle, z. B. Eisen, Kupfer) und auf Zusatz von Phenolphthaleïnlösung nicht geröthet werden (freies Alkali).

Anwendung. Zu reizenden Stuhlzäpfchen, ferner innerlich in Pillen, äusserlich zur Mundpflege. Bestandtheil verschiedener Linimente.

Sapo kalinus, Kalischmierseife. 20 Th. Leinöl werden im Dampfbade erwärmt und unter Umrühren mit einer Mischung von 27 Th. Kalilauge und 2 Th. Weingeist in der Wärme verseift.

Eigenschaften und Prüfung. Es sei eine weiche, schlüpfrige, bräunlichgelbe Masse von schwachem, nicht unangenehmem Geruch (ein solcher würde auf andere Oele, z. B. Thran schliessen lassen), frei von Knötchen und Körnchen, in Alkohol und in Wasser klar löslich. (Ungelöst würden Paraffinzusätze bleiben.)

Der Arzt beachte, dass diese reinere Seife stets vom Apotheker abgegeben wird, wenn nicht ausdrücklich *Sapo kalinus venalis* verordnet ist.

Anwendung. Zu erweichenden, reinigenden Waschungen und Bädern z. B. bei scabies.

Sapo kalinus venalis, die Schmierseife des Handels, wird aus verschiedenen Oelen, namentlich Leinöl, Hanföl, Thran bereitet. Sie enthält in der Regel einen hohen Wassergehalt, viel freies Alkali und nicht selten grobe Verfälschungen, z. B. Wasserglas, Harzseife; bisweilen ist sie durch Zusatz von Indigo grün gefärbt. Der Arzt vermeide im Allgemeinen die Anwendung dieser Sorte Seife.

Kalkseifen und Magnesiumseifen scheiden sich als unlösliche Verbindungen beim Versetzen von Seifenlösungen mit Kalk- oder Magnesiumsalzen ab. Auf ihrer Bildung beruht die Thatsache, dass kalk- und magnesiahaltige Wasser zum Waschen sich wenig eignen (harte Wasser). Auf ihrer Bildung beruht endlich die Bestimmung der Härte im Wasser durch Titration mit Seifenlösung.

Pflaster.

Die Fette und Oele können auch noch durch andere Basen, z. B. durch Bleihydroxyd, verseift werden. In diesem Falle werden sie zerlegt unter Bildung von Glycerin und der Bleisalze der betreffenden Fettsäuren. Diese letzteren, d. h. die fettsauren Bleisalze, finden ihrer werthvollen Eigenschaften wegen unter dem Namen „Pflaster“ medicinische Verwendung — Von den als *Emplastra* aufgeführten Präparaten des Arzneibuches sind jedoch nur drei im chemischen Sinne Pflaster, nämlich *Empl. Lithargyri, Empl. Cerussae* und *Empl. fuscum*, denn nur diese drei sind wirklich Bleisalze der in den Fetten oder Oelen vorkommenden Fettsäuren, alle übrigen Emplastra des Arzneibuches, z. B. Heftpflaster, Canthariden-pflaster, engl. Pflaster, sind mehr oder weniger galenische Präparate.

Ihre Anwendung in der Medicin verdanken die wahren Pflaster ihren klebenden, plastischen Eigenschaften, welche sie namentlich zu Verbänden besonders geeignet erscheinen lassen, um so mehr, als sie in Wasser unlöslich sind, also von diesem nicht abgewaschen werden können. Die Darstellung der Pflaster geschieht in der Praxis in der Weise, dass die vorgeschriebenen Fette oder Oele mit der betreffenden möglichst feingepulverten Base unter Zusatz von etwas Wasser (Empl. fuscum wird ohne Wasserzusatz darge-

stellt), so lange gekocht werden, bis die Verseifung (Pflasterbildung) vollendet ist. Bei Anwendung von Fetten oder Oelen enthält das Pflaster neben etwas Wasser noch alles gebildete Glycerin, welches ihm durch Kneten mit Wasser (Malaxiren) entzogen werden kann. Benutzt man dagegen freie Fettsäuren, wie dies z. B. bei der Bereitung des Empl. adhaesivum Ph. G. ed. I aus Oelsäure und Bleioxyd geschah, so wird natürlich Glycerin nicht gebildet.

Im Allgemeinen sind die Pflaster analog der Zusammensetzung der Fette und Oele stets Gemenge von Bleisalzen verschiedener Säuren, namentlich Oelsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure. Reines ölsaures Blei ist zu weich, reines stearinsaures Blei zu hart, so dass die besten Pflaster stets durch Mischung mehrerer Fette erhalten werden.

Emplastrum Lithargyri oder *Plumbi*, Bleipflaster. Gleiche Theile gemeines Olivenöl, Schweineschmalz und präparirte Bleiglätte werden unter beständigem Umrühren und bisweiligem Eingiessen von warmem Wasser so lange bei schwachem Feuer gekocht, bis die Pflasterbildung vollendet ist. Die Bleiglätte darf weder zu viel Bleicarbonat, noch Mennige enthalten, da beide auf die Pflasterbildung ziemlich ohne Einfluss sind. Das Wasser hat den doppelten Zweck, eine zu hohe Erhitzung des Gemisches zu verhüten und dann durch Bildung von Bleihydroxyd ($Pb[OH]_2$) die Verseifung zu bewirken. Das Bleipflaster besteht im Wesentlichen aus wechselnden Mengen ölsaurem, stearinsaurem und palmitinsaurem Blei. — Ein nicht reizendes, aber schlecht klebendes Pflaster.

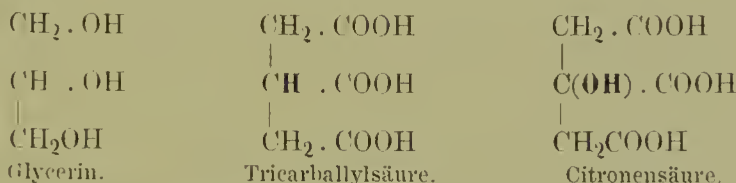
Emplastrum Cerussae, Bleiweisspflaster, wurde früher durch Kochen von Olivenöl mit Bleiweiss hergestellt. Dabei aber wirkte nur das im Bleiweiss enthaltene Bleihydroxyd verseifend, das Bleicarbonat war und ist auf die Pflasterbildung ohne Einfluss. — Gegenwärtig wird es durch Kochen von 12 Th. Bleipflaster und einer Anreibung von 7 Th. Bleiweiss mit 2 Th. Olivenöl unter Zusatz kleiner Portionen Wasser bereitet. Seiner chemischen Zusammensetzung nach ist es gewöhnliches Bleipflaster mit einem Gehalt an neutralem und basischem Bleicarbonat. — Nicht reizend, schlecht klebend.

Emplastrum fuscum camphoratum, Mutterpflaster. Man erhitzt 30 Th. fein gepulverte Mennige mit 60 Th. gemeinem Olivenöl auf freiem Feuer unter beständigem Umrühren. Zuerst entweichen unter knatterndem Geräusch die geringen, in der Mennige enthaltenen Wassermengen. Das Gemisch nimmt nun eine immer dunkler werdende Farbe an; man setzt das Erhitzen fort, bis stechend riechende, bläuliche Dämpfe (von Acroleïn) zu entweichen beginnen. Sobald dieser Punkt eintritt, nimmt man den Kessel vom Feuer. Es erfolgt dann trotz dieser Vorsicht eine stürmisch verlaufende Reaction und die Pflasterbildung ist vollendet.

Die bei der Bildung dieses Pflasters sich abspielenden Vorgänge sind ziemlich verwickelt und keineswegs aufgeklärt. Vor allen Dingen ist zur Pflasterbildung Wasser nothwendig. Dieses wird wahrscheinlich dadurch be-

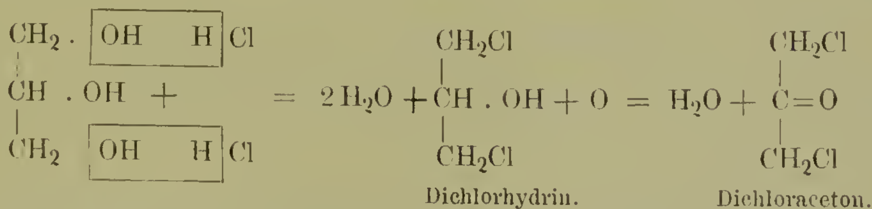
schafft, dass ein Theil des Glycerins in Acroleïn und Wasser zerfällt, und in der That enthalten auch die sich entwickelnden moschusartig und stechend riechenden Dämpfe Acroleïn. Ferner enthält die Mennige Bleioxyd und Bleisuperoxyd. Beide geben höchstwahrscheinlich Sauerstoff ab und verwandeln sich zum Theil in Bleisuboxyd Pb_2O, welches vielleicht die Ursache der schwarzen Färbung des Mutterpflasters ist. Bei längerem Liegen an der Luft wird das Pflaster immer heller, vielleicht weil das darin enthaltene schwarze Bleisuboxyd sich wieder zu Bleioxyd oxydirt. — Meist als maturirendes und reizendes Pflaster benutzt.

Ersetzen wir im Glycerin die drei OH-Gruppen durch Carboxylgruppen, so gelangen wir zu der dreibasischen Tricarballylsäure. Diese hat für uns insofern Bedeutung, als sich von ihr die practisch wichtige Citronensäure ableitet, welche als Oxytricarballylsäure aufgefasst werden kann.

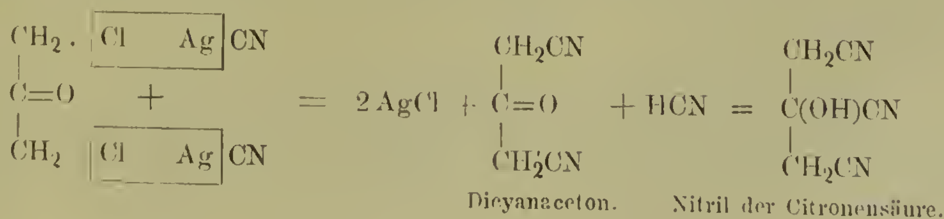


Oxytricarballylsäure, Citronensäure, $C_6H_8O_7$, *Acidum citricum*, kommt in freiem Zustande im Safte der Citronen, in den Johannisbeeren, Preisselbeeren, Erdbeeren, Kirschen, Vogelbeeren, auch in der Kuhmilch vor. In den letzten Jahren ist es gelungen, dieselbe synthetisch darzustellen, so dass über ihre Constitution kaum noch ein Zweifel existirt.

Synthese. Durch Einwirkung von Salzsäure auf Glycerin entsteht Dichlorhydrin, welches bei der Oxydation in Dichloraceton übergeht.



Durch Behandeln mit Silbercyanid geht letzteres in Dicyanaceton über; lässt man auf dieses nascirende Blausäure einwirken, so entsteht das Nitril der Citronensäure, welches durch Kochen mit Wasser in citronensaures Ammon übergeht.



Practisch wird die Citronensäure noch gegenwärtig aus dem Safte der Citronen dargestellt, indem man denselben zur Abscheidung der in ihm enthaltenen Eiweissstoffe zunächst aufkocht und nach erfolgter Filtration in der Siedehitze mit Kreide neutralisirt. Der hierbei sich abscheidende unlösliche citronensaure Kalk wird gesammelt, mit heissem Wasser (s. u.) gewaschen und in mit Blei gefütterten Bottichen durch Schwefelsäure zersetzt. Aus der vom ausgeschiedenen Gips abfiltrirten Flüssigkeit krystallisirt die Citronensäure in grossen Krystallen aus, welche durch mehrfaches Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle rein erhalten werden.

Sie krystallisirt mit 1. Mol. Krystallwasser in grossen rhombischen, farblosen und durchsichtigen Krystallen, die bei etwa 165° schmelzen, an der Luft beständig sind, schwach erwärmt aber verwittern und zerfallen.

1 Th. Citronensäure löst sich in 0.54 Th. Wasser oder in 1 Th. Spiritus, auch in circa 50 Th. Aether. (Unterschied von Weinsäure.) Die wässrige Lösung schmeckt stark, aber rein sauer; dieselbe neigt sehr zur Schimmelbildung; letztere kann man jedoch durch einen geringen Alkoholzusatz verhindern.

Von der ihr in allen physikalischen Eigenschaften sehr ähnlichen Weinsäure unterscheidet sie sich dadurch, dass ihr Kalksalz in heissem Wasser weniger löslich ist als in kaltem. Versetzt man daher eine Citronensäurelösung mit Kalkwasser bis zur alkalischen Reaction, so bleibt die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur klar; beim Erhitzen jedoch scheidet sich citronensaurer Kalk als weisser Niederschlag aus, der sich während des Erkaltens wieder löst.

Durch Reductionsmittel, z. B. Schwefelwasserstoff, wird die Citronensäure zu Tricarballylsäure reducirt; bei der trocknen Destillation liefert sie ein Gemenge von Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure.

Als dreibasische Säure giebt sie natürlich auch 3 Reihen von Salzen, dieselben heissen Citrate; die wichtigsten sind die neutralen Salze. Diejenigen der Alkalien sind im Allgemeinen leicht löslich, die von anderen Basen sich herleitenden schwerer löslich oder unlöslich.

Prüfung. Die 10procentige wässrige Lösung werde durch Baryumnitrat (Schwefelsäure) und durch Ammoniumoxalat (Kalk) nur sehr wenig getrübt. Die mit Ammoniak bis zur schwachsauren Reaction abgestumpfte wässrige Lösung der Citronensäure werde durch Schwefelwasserstoffwasser nicht

gefärbt (Metalle, namentlich Blei). — 1 g Citronensäure mit 10 ccm Schwefelsäure angerieben und im Probirrohr während einer Stunde im Wasserbade erwärmt, soll sich nur gelb, nicht braun färben (Weinsäure würde sich braun bis schwarz färben).

Anwendung. Die Citronensäure wird im Blute zu Kohlensäure, die citronensauren Alkalisalze werden im Blute zu Alkalicarbonaten verbrannt, machen letzteres daher alkalisch. Anwendung der Citronensäure als durchlöschendes, fieberwidriges Mittel, namentlich in Limonadenform. Specificum gegen den Scorbut der Seeleute.

Salze der Citronensäure.

Das neutrale Natriumcitrat, $C_6H_5Na_3O_7$, entsteht durch Sättigen von Citronensäure mit Natriumcarbonat oder -bicarbonat und ist in der *Potio Riveri* enthalten. Krystallisirt mit $5\,H_2O$ und ist in Wasser leicht löslich und hygroscopisch.

Das neutrale Kaliumcitrat, $C_6H_5K_3O_7$, entsteht in der gleichen Weise aus Citronensäure und Kaliumcarbonat und ist ebenfalls leicht löslich und zerfliesslich.

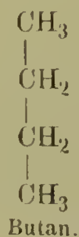
Das neutrale Calciumcitrat, $(C_6H_5O_7)_2Ca_3 + 4\,H_2O$, ein krystallinisches weisses Pulver, ist in kaltem Wasser löslicher als in heissem.

Das neutrale Magnesiumcitrat, $(C_6H_5O_7)_2Mg_3$, ist in dem von dem Arzneibuch recipirten Präparat *Magnesium citricum effervescens* enthalten. Es krystallisirt aus Wasser mit $14\,H_2O$.

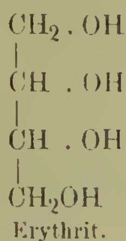
Das neutrale Ferricitrat, $C_6H_5O_7Fe + 3\,H_2O$, wird durch Auflösen von Ferrihydroxyd in Citronensäure erhalten und bildet einen Bestandtheil des *Chininum ferro-citricum*. Mit neutralem Ammoncitrat giebt es eine sich gut haltende Verbindung, welche früher als *Ferrum citricum ammoniatum* officinell war.

Vier- bis sechswerthige Verbindungen.

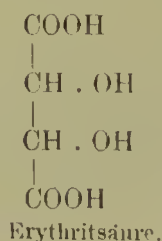
Erythrit, $C_4H_{10}O_4 = C_4H_6(OH)_4$. Dieser sich vom normalen Butan ableitende vierwerthige Alkohol kommt in freiem Zustande in der Alge *Protococcus vulgaris* vor. In Form von Verbindungen ist er namentlich in einigen Farbenflechten und Algen, z. B. in *Rocella Montagneï* gefunden. Er krystallisirt in grossen weissen quadratischen Krystallen, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind und süssen Geschmack besitzen. Bei der Oxydation liefert er Erythritsäure.



Butan.



Erythrit.



Erythritsäure.

Sechswerthige, vom Hexan C_6H_{14} sich ableitende Alkohole der allgemeinen Formel $C_6H_{14}O_6$ sind mehrere bekannt. Ihre Constitution ist mit Sicherheit noch nicht festgestellt, es kann aber angenommen werden, dass dieselben sich von verschiedenen der theoretisch möglichen Hexane herleiten. Die wichtigsten sind Mannit und Dulcit.

Mannit, $C_6H_{14}O_6$, bildet den Hauptbestandtheil der *Manna*, des eingetrockneten Saftes von Fraxinus Ornus. Er entsteht ferner bei der sog. schleimigen Gährung verschiedener Zuckerarten und wird in der Regel bei der Milchsäuregährung in geringen Mengen gebildet (s. Milchsäure). Practisch wird er gewonnen, indem man die natürliche Manna, welche etwa 30 % Mannit enthält, mit Alkohol auskocht und das Filtrat zur Krystallisation bringt. Der Mannit krystallisirt in feinen glänzenden Nadeln oder in rhombischen Prismen. In Wasser und in heissem Alkohol ist er leicht löslich, viel weniger in kaltem Alkohol, in Aether ist er unlöslich; die wässrige Lösung schmeckt rein süss. Durch Oxydation liefert er zuerst Mannitsäure $C_6H_{12}O_7$, dann Zuckersäure $C_6H_{10}O_8$. Durch Reduction geht er in normales Hexan über. Es folgt daraus, dass der Mannit ein Derivat des normalen Hexans ist.

Anwendung. Als Ersatz des Zuckers, namentlich mit Saccharin combinirt, für Diabetiker.

Dulcit, $C_6H_{14}O_6$, ist mit dem Mannit isomer und kommt namentlich in der von Madagascar stammenden Dulcit-Manna vor, aus welcher er durch Auskochen mit Wasser gewonnen wird. Er bildet sich bei der Reduction einiger Zuckerarten, z. B. der Laktose. Durch Oxydation wird er in die der Zuckersäure isomere Schleimsäure $C_6H_{10}O_8$ verwandelt. Medicinisch nicht verwendet!

Sorbit, $C_6H_{14}O_6$, ist ein in den Vogelbeeren (Früchten von *Sorbus aucuparia*) vorkommender sechswerthiger Alkohol. Medicinisch nicht verwendet!

Im engsten Zusammenhange mit den erwähnten sechsatomigen Alkoholen steht eine Klasse von Körpern, welche wir mit dem Namen der Glucosen zusammenzufassen pflegen. Dieselben sind wahrscheinlich die Aldehyde der betreffenden Alkohole.

Mit den Glucosen in engstem Zusammenhange stehen wiederum die Gruppen des Rohrzuckers und der Cellulose.

Kohlehydrate.

Unter Kohlehydraten verstehen wir eine Reihe von Verbindungen mit 6 oder 12 Atomen Kohlenstoff, welche Sauerstoff und Wasserstoff in dem Verhältniss der Zusammensetzung des Wassers enthalten, welche also mit anderen Worten doppelt so viel Wasserstoff wie Sauerstoff enthalten. Ihrer empyrischen Zusammensetzung nach zerfallen sie in drei Gruppen: 1) in Körper der Formel $C_6H_{12}O_6$, 2) der Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11}$, 3) diejenigen der Formel $C_6H_{10}O_5$. Die einzelnen Glieder dieser Gruppen stehen zu einander in mannigfachen Beziehungen, können zum Theil auch in einander übergeführt werden. Allen gemeinsam ist, dass sie beim Erhitzen sämmtlich in Kohlenstoff und Wasser zerfallen, d. h. also verkohlen.

$C_6H_{12}O_6$ Glucosen.	$C_{12}H_{22}O_{11}$ Rohrzuckergruppe.	$C_6H_{10}O_5$ Cellulosegruppe.
Dextrose r^0	Rohrzucker r^0	Cellulose
Levulose l^0	Milchzucker r^0	Stärke
Lactose r^0	Maltose r^0	Dextrin r^0
Sorbin l^0	Trehalose r^0	Inulin
Inosit	Melitose	Glycogen
		Gummi, Bassorin.

I. Glucosen oder Traubenzuckergruppe $C_6H_{12}O_6$.

Traubenzucker. Dextrose, $C_6H_{12}O_6$, kommt in vielen süssen Früchten, z. B. in den Weintrauben und Feigen vor und bildet einen Hauptbestandtheil des Honigs. Im thierischen Organismus ist er bei pathologischen Zuständen (*Diabetes mellitus,* Zuckerharnruhr) namentlich im Urin enthalten. Künstlich wird er gebildet durch Einwirkung verdünnter Säuren auf Rohrzucker (Invertzucker), fabrikmässig wird er durch Erhitzen von Stärke mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen (Stärkezucker).

50 Th. Stärke werden in eine kochende Mischung von 100 Th. Wasser und 5 Th. Schwefelsäure eingetragen. Zunächst geht die Stärke in Dextrin über, welches durch weiteres Kochen in Dextrose übergeführt wird. Die Umwandlung ist beendet, wenn durch Alkohol aus der Lösung kein Dextrin mehr gefällt wird. Man neutralisirt nun die Schwefelsäure mit Calciumcarbonat, entfärbt die vom unlöslichen Gips getrennte Zuckerlösung mit Thierkohle und dampft sie im Vacuum ein. In den Handel gelangt der Stärkezucker entweder als dicker Sirup (Stärkesirup) oder in Form weisser Krystallkrusten (krystall. Stärkezucker oder Traubenzucker).

Kleine Mengen lassen sich zweckmässig aus Honig gewinnen. Letzterer, im Wesentlichen ein Gemenge von Dextrose und Levulose, bildet in frischem Zustande einen dicken Sirup. Nach längerem Stehen scheidet er sich in einen flüssigen, nicht krystallisirenden Theil, die Levulose, und in einen festen, körnigen, die Dextrose, welche durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt werden kann.

Aus Wasser krystallisirt der Traubenzucker mit 1 Mol. H_2O in undeutlichen, warzen- oder blumenkohlartigen Gebilden. Er ist etwa $2\frac{1}{2}$mal weniger süss als der Rohrzucker. Seine aldehydartige Natur zeigt sich darin, dass er Fehling'sche Lösung, sowie Wismuth in alkalischer Flüssigkeit reducirt. Auf dieses Verhalten gründet sich der Nachweis des Traubenzuckers z. B. im Harn. Durch Oxydation geht er in Zuckersäure, schliesslich in Oxalsäure über. Durch Reduction wird er in Mannit übergeführt. — Der Traubenzucker ist direct vergährbar und lenkt die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts ab (r^0).

Traubenzucker findet keine medicinische Anwendung, ist dagegen ein viel gebrauchter Ersatz des Rohrzuckers in der Technik. Reiner Traubenzucker ist nicht gesundheitsschädlich, unreiner gilt vielfach für bedenklich.

Fruchtzucker, Levulose, Fructose $C_6H_{12}O_6$, kommt mit Traubenzucker zusammen in vielen süssen Früchten vor und bildet den nicht fest werdenden Antheil des Honigs. Der durch Kochen von Rohrzuckerlösung mit verdünnter Säure erhaltene Invertzucker ist ein Gemenge gleicher Theile Dextrose und Levulose. Die Levulose bildet einen dicken Sirup, welcher zwar krystallisationsfähig ist, in der Regel aber zu einer hygroscopischen gummiartigen Masse eintrocknet. Bei der Oxydation geht sie in Zuckersäure, schliesslich in Oxalsäure über. Sie wirkt ebenso wie Dextrose auf Fehling'sche Lösung und auf Wismuth in alkalischer Flüssigkeit reducirend und lenkt die Ebene des polarisirten Lichtes nach links ab (l^0). Ihr Drehungsvermögen ist stärker als das der

Dextrose, so dass Gemische aus gleichen Theilen Dextrose und Levulose linksdrehend wirken. — Wird medicinisch nicht verwendet.

Lactose, Galactose $C_6H_{12}O_6$, wird durch Einwirkung verdünnter Säuren oder Fermente auf Milchzucker erhalten; nebenbei entsteht noch Dextrose.



$$\underset{\text{Milchzucker.}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O = \underset{\text{Galactose.}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Dextrose.}}{C_6H_{12}O_6}$$

Galactose ist in Wasser viel schwerer löslich als Dextrose. Sie reducirt leicht Fehling'sche Lösung und geht bei der Oxydation in Schleimsäure über. Sie lenkt die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts ab (r^0). — Wird medicinisch nicht verwendet.

Sorbin, $C_6H_{12}O_6$, kommt in den Früchten von *Sorbus aucuparia* vor. Er reducirt Fehling'sche Lösung und dreht rechts (r^0). — Wird medicinisch nicht verwendet.

Inosit, $C_6H_{12}O_6 + 2H_2O$ Phaseomannit, kommt namentlich in den unreifen Hülsen der Bohnen (*Phaseolus vulgaris*) vor. Er reducirt Fehling'sche Lösung und dreht rechts (r^0). — Wird medicinisch nicht verwendet.

II. Rohrzuckergruppe $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Die Glieder dieser Gruppe lassen sich als die extramolecularen Anhydride der vorigen auffassen.



$$2\,C_6H_{12}O_6 - H_2O = C_{12}H_{22}O_{11}.$$

Sie gehen unter Wasseraufnahme (beim Kochen mit verdünnten Säuren oder bei der Einwirkung gewisser Fermente) meist in Glieder der Glucosereihe über. — Direct gährungsfähig sind sie nicht, sie können jedoch vergohren werden, nachdem sie durch Einwirkung von verdünnten Säuren oder Fermenten in Glucosen verwandelt worden sind.

Rohrzucker, *Saccharum*, $C_{12}H_{22}O_{11}$, kommt in geringen Mengen in allen süssen Früchten vor, namentlich aber ist er im Safte des Zuckerrohres (von *Saccharum officinarum*) und der Zuckerrübe (*Beta vulgaris*) enthalten. Für Europa kommt nur die Zuckergewinnung aus Rüben in Betracht.

Die etwa 12 % Zucker enthaltenden Rüben werden zunächst zerkleinert und zwar entweder durch Reibmaschinen in einen dünnen Brei verwandelt oder in Walzenpressen zerquetscht und der Saft aus diesem Brei entweder durch Pressen (Pressverfahren) oder durch Auslaugen mit Wasser und nachheriges Centrifugiren (Macerationsverfahren) abgeschieden. Neuerdings kommt das sog. Diffusionsverfahren immer mehr in Aufnahme. Nach diesem werden die Rüben in feine „Schnitzel" verwandelt, welche man einer methodischen Auslaugung in Diffussionsapparaten unterwirft. Es hat dies u. a. den Vorzug, dass die ausgelaugten Rübenschnitzel als Viehfutter guten Absatz finden. — Der auf die eine oder andere Weise gewonnene Saft enthält neben Zucker noch in Wasser gelöste Eiweissstoffe, Farbstoffe, organische Säuren und mineralische Salze. Um diese Körper, welche auf die Zuckerlösung zersetzend einzuwirken im Stande sind, zu entfernen, setzt man dem Rübensaft unter Erwärmen auf etwa 80° Kalkmilch zu und erhitzt kurze Zeit zum Sieden. Hierdurch werden die Eiweissverbindungen zum Gerinnen gebracht, die freien organischen Säuren gebunden, die Farbstoffe und Eisen- und Magnesiumverbindungen zum Theil niedergeschlagen; — ein Theil des Kalkes verbindet sich ausserdem mit dem Zucker zu dem in Wasser löslichen, nicht süss schmeckenden Zuckerkalk = Calciumsaccharat. Man lässt nun absetzen, zieht den klaren „geläuterten" Saft ab und leitet Kohlensäure hinein. Dadurch wird das Calciumsaccharat zersetzt, es fällt Calciumcarbonat aus, während der Zucker in Lösung bleibt. Diese dünne Zuckerlösung wird nach dem Absetzen durch Filter von Thierkohle geleitet, in welchen ihr die färbenden Bestandtheile, sowie unorganische Salze und Kalk entzogen werden. Der so erhaltene „Dünnsaft" wird nun in grossen Vacuumapparaten rasch bis zu einer gewissen Concentration eingedampft und nun als „Dicksaft" nochmals der Filtration durch Thierkohle unterworfen, um die färbenden Substanzen möglichst zu entfernen. Der so behandelte Dicksaft wird nun nochmals in Vacuumpfannen concentrirt, bis er zu krystallisiren beginnt. Er scheidet sich nun in einen krystallisirenden Theil, die Moscowade, und in einen nicht krystallisirenden, braunen Sirup, die Melasse. — Die Moscowade wird in den Zuckerraffinerien durch nochmaliges Auflösen und Entfärben gereinigt und kommt dann entweder als Hutzucker, Würfelzucker oder Farin in den Handel.

Zur Gewinnung von Hutzucker bringt man die concentrirte, halb erkaltete Zuckerlösung in die bekannten conischen Zuckerformen, welche mit der Spitze, an welcher sie ein kleines Loch haben, nach unten aufgestellt sind. Durch Umrühren verhindert man die Bildung grösserer Krystalle. Der Hutzucker wird hierauf, um ihm die letzten Antheile von Melasse zu entziehen und ihm ein feineres Korn, d. h. grössere Dichte zu geben, „gedeckt", d. h. man giesst so oft concentrirte reine Zuckerlösung auf, bis sie unten ungefärbt wieder abfliesst. Schliesslich giebt man dem Zuckerhut durch einen blauen Farbstoff (Ultramarin) einen bläulichen Ton, dreht ihm eine Spitze an und lässt ihn bei 25°, zuletzt bei 50° trocknen. Der durch Umkrystallisiren gereinigte Zucker heisst „Raffinade", der in einer Operation gewonnene „Melis". Unter „Candis" versteht man Zucker in besonders grossen Krystallen.

Die Melasse enthält noch bedeutende Mengen krystallisirbaren Zucker, welcher jedoch durch die in ihr enthaltenen unorganischen Salze (Kalium-

verbindungen) am Krystallisiren verhindert wird. Früher stellte man aus ihr durch Gährung Alkohol, den sog. „Melassespiritus“ dar, der jedoch seines üblen Geruches wegen sich nur zu technischen Zwecken eignete.

Gegenwärtig sind mehrere Verfahren practisch eingeführt zur Gewinnung dieses Melassezuckers. Das bekannteste ist das Elutionsverfahren. Nach diesem wird die Melasse in erwärmtem Zustande mit pulverförmigem gebrannten Kalk versetzt. Es entsteht eine trockne pulvrige Masse, welche allen Zucker in Form von in Alkohol unlöslichem basischem Kalksaccharat enthält. Durch Ausziehen desselben mit heissem Alkohol werden die störenden Verunreinigungen entfernt. Durch Auflösen des Kalksaccharates in heissem Wasser und Behandeln mit Kohlensäure erhält man dann krystallisirbaren Zucker. — Ausser diesem Verfahren sind in den Raffinerien noch mehrere andere im Gebrauche.

Aus der Melasse des Zuckerrohres, unter den Namen Sirupus hollandicus oder Sirupus communis früher officinell, wird durch alkoholische Gährung der „Rum“ bereitet.

Der Rohrzucker krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, monoklinen Prismen; beim Zerschlagen im Dunklen leuchtet er. Er löst sich in etwa 1/3 Th. Wasser, auch in Alkohol auf. in Aether ist er unlöslich. Die wässrige Lösung ist neutral, von rein süssem Geschmack, reducirt Fehling'sche Lösung nicht und lenkt die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts ab (r^0). Der Rohrzucker schmilzt bei etwa 160° und erstarrt beim Abkühlen zu einer durchsichtigen, amorphen Masse (Gerstenzucker), die mit der Zeit wieder krystallinisch und daher undurchsichtig wird. Beim Erhitzen auf 180 bis 200° geht er in eine dunkelbraune, eigenthümlich riechende, nicht krystallisirbare Masse, in „Caramel“ über; wässrige Caramellösungen werden unter dem Namen Zuckercouleur zum Färben von Bier, Liqueuren etc. verwendet.

Mit Basen, namentlich mit den Oxyden der alkalischen Erdmetalle, geht der Rohrzucker Saccharate genannte Verbindungen ein, z. B. Kalk-Saccharat[1]) $C_{12}H_{22}O_{11}$ CaO. Dieselben sind zum Theil in Wasser löslich und werden aus ihren Lösungen durch Alkohol gefällt. Auch mit einigen Salzen (z. B. mit Kochsalz) vereinigt er sich zu schön krystallisirenden Verbindungen, z. B. $C_{12}H_{22}O_{11}$. NaCl.

Der Rohrzucker ist nicht direct gährungsfähig, er besitzt auch, wie schon erwähnt wurde, keine reducirenden Eigenschaften. Durch Einwirkung von Fermenten (Diastase), oder beim Kochen mit verdünnten Säuren geht er in ein Gemisch von gleichen Theilen

---

[1]) Kalksaccharat, Zuckerkalk, *Calcaria saccharata* gilt als Antidot bei vielen Vergiftungen z. B. bei solchen mit Mineralsäuren, Carbolsäure.

Dextrose und Levulose über. In dieser Weise durch Säuren veränderter Zucker heisst Invertzucker, weil er wegen des grösseren specifischen Drehungsvermögens der Levulose links dreht. Der Invertzucker hat ebenso wie Dextrose und Levulose reducirende Eigenschaften und ist auch direct gährungsfähig.

Bei der Oxydation liefert der Rohrzucker als Endproduct Oxalsäure.

Prüfung. Der Rohrzucker löse sich in einem halben Theil Wasser ohne irgend welchen Rückstand zu hinterlassen zu einem farblosen und geruchlosen Sirup auf, der sich mit Weingeist in jedem Verhältniss klar mischen lässt (Farbstoffe, namentlich Ultramarin). Sowohl wässrige wie spirituöse Zuckerlösungen sollen ohne Einfluss auf den Lackmusfarbstoff sein. Die wässrige 5procentige Lösung werde durch Silbernitrat, wie durch Baryumnitrat höchstens opalisirend getrübt. Der Zucker sei also fast frei von Chloriden und Sulfaten.

Ausgeschlossen vom medicinischen Gebrauche ist gefärbter Zucker, da das meist zum Färben benutzte Ultramarin mit Säuren, schon mit sauren Fruchtsäften, Schwefelwasserstoff entwickelt.

Anwendung namentlich als Geschmackcorrigens in Form von Pulver und verschiedenen Sirupen.

Milchzucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$. *Saccharum Lactis,* kommt in einigen thierischen Flüssigkeiten, hauptsächlich in der Milch der Säugethiere vor.

Die Milch der Säugethiere besteht der Hauptsache nach aus etwa 85 bis 88% Wasser, 3—4% Caseïn, 4—6% Fett und 3—6% Milchzucker. — Caseïn und Milchzucker sind in der Milch in gelöstem Zustande enthalten, das Fett dagegen ist in Form kleiner Fettkügelchen emulsionsartig vertheilt. — Wird der Milch das Fett durch Abrahmen entzogen und darauf das Caseïn durch Lab abgeschieden, so erhält man eine grünlichgelbe Flüssigkeit, die „Molken“, welche neben Spuren von Fett und Caseïn den Milchzucker in Lösung enthalten. Beim Verdampfen der Molken krystallisirt derselbe in Krusten heraus. Durch wiederholtes Umkrystallisiren mit Thierkohle wird er in reinem Zustande erhalten und entweder in dicken Krusten oder in walzenförmigen Krystallmassen in den Handel gebracht.

Der Milchzucker bildet harte weissliche Krystalle, die in 7 Th. Wasser von 15° oder in gleichen Theilen siedendem Wasser löslich sind. In Alkohol ist er unlöslich. Die wässrige Lösung schmeckt nur wenig süss; sie lenkt die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts ab (r°) und reducirt Fehling'sche Lösung und Wismuthsalze in alkalischer Flüssigkeit. — Der Milchzucker ist nicht direct gährungsfähig. Durch Einwirkung von Fermenten

(Diastase) oder verdünnten Säuren wird er in Lactose und in Dextrose gespalten, welche beide direct gährungsfähig sind. Durch Oxydation geht er zunächst in Schleimsäure, schliesslich in Oxalsäure über.

Seines hohen Preises wegen ist der Milchzucker mannigfachen Verfälschungen, namentlich mit Traubenzucker und Rohrzucker ausgesetzt.

Prüfung. Wird 1 g Milchzucker mit 10 ccm verdünntem Weingeist ½ Stunde lang unter öfterem Umschütteln in Berührung gelassen, so darf das Filtrat beim Vermischen mit 1 Raumtheil absolutem Alkohol sich nicht trüben (Dextrin) und beim Verdampfen nicht mehr als 0,03 g Rückstand hinterlassen. (Rohrzucker, Traubenzucker sind in verdünntem Weingeist reichlich löslich.)

Maltose, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, Malzzucker, entsteht neben Dextrin durch Einwirkung von Malz oder Diastase auf Stärke und ist daher im Malzextract enthalten. Aus heissem Alkohol krystallisirt sie in feinen weissen Nadeln. Rechts drehend (r^0) reducirend, süss schmeckend. Findet lediglich in Form von Malzextract medicinische Anwenduug.

Trehalose oder Mycose, $C_{12}H_{22}O_{11} + 2H_2O$, kommt im Mutterkorn (*Secale cornutum*) und in der Trehala-Manna vor. Schmeckt süss und dreht rechts (r^0). Wird medicinisch nicht angewendet.

Melitose, $C_{12}H_{22}O_{11} + 3H_2O$, ist in der australischen Manna enthalten. Die wässrige Lösung schmeckt schwach süss und dreht rechts (r^0). Wird medicinisch nicht angewendet.

Cellulosegruppe $C_6H_{10}O_5$.

Die Glieder dieser Gruppe können ihrer empyrischen Formel nach als die intramolekularen Anhydride der Glucosen aufgefasst werden. $C_6H_{12}O_6 - H_2O = C_6H_{10}O_5$. Es ist übrigens wahrscheinlich, dass die wahren Formeln dieser Körper Multipla der Formel $C_6H_{10}O_5$, also $(C_6H_{10}O_5)_n$ sind.

Cellulose, $C_6H_{10}O_5$, bildet den Hauptbestandtheil aller pflanzlichen Zellmembranen, ist also der Hauptbestandtheil des Holzes, der Baumwolle, des Flachses, Hanfes, Papieres. Reine Cellulose stellt man am besten dar, indem man Baumwolle nacheinander mit Natronlauge, Salzsäure, Wasser, Alkohol und Aether auszieht. Durch diese Lösungsmittel werden die in dem Rohproduct ent-

haltenen Fremdstoffe (organ. Basen, Salze etc.) entfernt. — Die in grossen Mengen technisch durch die gleiche Behandlung von Spähnen weicher Hölzer erzeugte Cellulose (Holzstoff) ist ein Gemenge von Cellulose und Lignose. — Reine Cellulose ist rein weiss und besitzt eine ganze Reihe schätzenswerther Eigenschaften. Sie ist z. B. sehr aufsaugungsfähig, worauf ihre Verwendung zu Filtrirpapier, zu Wundverbänden etc. zurückzuführen ist. Sie ist ferner in Wasser, Alkohol, Aether, verdünnten Säuren und Alkalien unlöslich, ausserdem der Fäulniss nicht ausgesetzt. Alle diese Eigenschaften machen sie zu einem geradezu unentbehrlichen Material für die wichtigsten Lebensbedürfnisse (Kleidung). Chemisch characterisirt sich die Cellulose durch ihre Löslichkeit in ammoniakalischer Kupferlösung (*Schweizer*'sches Reagens), sie unterscheidet sich dadurch von der ihr sonst ähnlichen Lignose. Durch Jod wird sie nicht blau gefärbt. Beim Schmelzen mit Kalihydrat giebt sie grosse Mengen Oxalsäure. Beim trockenen Erhitzen der Cellulose resultiren die unter der trockenen Destillation des Holzes aufgeführten Producte. Kurze Zeit hindurch mit conc. Schwefelsäure behandelt geht sie in Amyloïd über, einen in Wasser löslichen Körper, der mit Jod violette Färbung giebt. Papier, welches durch kurze Einwirkung von conc. Schwefelsäure oberflächlich in Amyloïd verwandelt ist, heisst Pergamentpapier. Bei längerer Einwirkung von Schwefelsäure geht sie in Dextrin über. Behandelt man Cellulose mit starker Salpetersäure, oder mit Mischungen von Schwefelsäure und Salpetersäure, oder Schwefelsäure und Salpeter, so erhält man Salpetersäureäther der Cellulose, denen fälschlich die Namen von Nitrocellulosen beigelegt werden. Je nach der Wahl der Agentien erhält man Verbindungen von verschiedener Zusammensetzung und verschiedenen Eigenschaften, die alle das gemein haben, dass sie mit furchtbarer Kraft explodiren. Trinitrocellulose $C_6H_7(NO_3)_3O_2$ ist in Aether löslich und dient unter dem Namen „Colloxylin" zur Darstellung von Collodium. Pentanitro-Cellulose $C_6H_5(NO_3)_5$ ist in Aether unlöslich und findet unter den Namen „Schiessbaumwolle" oder „Pyroxylin" in der Sprengtechnik Verwendung.

Collodium. 400 Th. roher Salpetersäure werden mit 1000 Th. roher Schwefelsäure in einem irdenen oder Porzellangefäss vorsichtig gemischt. Nachdem die Mischung auf 20° erkaltet ist, drückt man in dieselbe 55 Th. gereinigter Baumwolle hinein und lässt das Ganze 24 Stunden lang bei 15—20° stehen. Darauf

bringt man die Mischung auf einen Trichter und überlässt sie 24 Stunden lang sich selbst, damit der Säureüberschuss abtropfen kann. Nach dieser Zeit wird die auf dem Trichter zurückgebliebene Collodiumwolle in viel Wasser gebracht und so lange mit Wasser gewaschen, bis sie nicht mehr sauer reagirt, hierauf gepresst und bei 25° getrocknet.

Die Darstellung ist womöglich in der warmen Jahreszeit vorzunehmen, um das Trocknen in der Sonnenwärme ausführen zu können, da dasselbe in Trockenschränken vorgenommen eine sehr gefährliche Operation ist. — Das erhaltene Product ist Colloxylin oder Trinitrocellulose $C_6H_7(NO_3)_3O_2$. Zur Darstellung von Collodium löst man 2 Th. Colloxylin in einer Mischung von 42 Th. Aether und 6 Th. Alkohol durch Schütteln auf. Geringe Mengen höher nitrirter Verbindungen bleiben ungelöst als Bodensatz zurück.

Das Collodium hinterlässt beim Verdampfen ein sogenanntes Collodiumhäutchen, welches der Haut stark anhaftet. Es dient daher in der Medicin, um die Luft abzuschliessen; ausserdem wird es in grossen Mengen in der Photographie, ferner zur Anfertigung der sogenannten Collodiumballons benutzt. Wie alle Aether enthaltenden Präparate ist auch das Collodium sehr feuergefährlich und erfordert daher bei seiner Handhabung grösste Vorsicht.

Pyroxylin wird durch Einwirkung höchst concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure auf Baumwolle erhalten und eignet sich seiner Unlöslichkeit in Aether wegen nicht zur Collodiumbereitung. — Es wird, wie schon bemerkt, als Sprengmittel gebraucht, z. B. zur Füllung von Torpedos. Es ist übrigens eine sehr gefährliche Verbindung, da sie nicht blos durch Druck und Schlag, sondern bisweilen sogar ohne jede äussere Veranlassung explodirt.

Stärke, $C_6H_{10}O_5$, *Amylum,* kommt, einige ganz niedrige Cryptogamen ausgenommen, in allen Pflanzen vor. Sie wird als das erste Assimilationsproduct angesehen, welches die Pflanzen unter dem Einfluss von Licht und Luft in ihren chlorophyllhaltigen grünen Organen (Laubblättern) aus Kohlensäure und Wasser herstellen. Obgleich nun zweifellos die Stärke wesentlich in den grünen Laub-organen bereitet wird, so sind diese Theile der Pflanzen doch nicht die an Stärke reichsten, vielmehr findet die Aufspeicherung der Stärke namentlich statt in den Früchten und Samen (Getreidekörner, Kastanien), ferner im Mark (bei den Palmen), in vielen

Wurzeln und Wurzelstöcken (z. B. den Kartoffelknollen und Wurzelstöcken von Maranta).

Die Stärke ist in den Zellen durchweg in geformtem Zustande, d. h. in Form characteristisch ausgebildeter Stärkekörner vorhanden, welche in das Protoplasma eingebettet sind. Um die Stärke möglichst vollständig zu gewinnen, müssen die Zellmembranen zerrissen werden, damit das Wasser die erstere möglichst vollständig wegschwemmen kann. Form und Grösse der einzelnen Stärkekörner sind bei verschiedenen Pflanzen sehr verschieden; in vielen Fällen sind Form und Grösse der Stärkekörner für gewisse Pflanzen characteristisch (z. B. die knöchelartigen Stärkekörner der Euphorbiaceen). Im Allgemeinen sind die Stärkekörner rundlich oder mehr oder weniger oval. Unter dem Mikroskope zeigen sie meist mehr oder weniger deutliche Schichtung. Die einzelnen Schichten sind um einen excentrisch (d. h. um einen ausserhalb des Centrums) liegenden Punkt gruppirt. Die dunklen Streifen bestehen aus Cellulose und bilden ein Skelett, in welches die eigentliche Stärkesubstanz, die Granulose, eingebettet ist. Zur Gewinnung der Stärke kann jedes an Stärke reiche Pflanzenorgan herangezogen werden. So entstammt z. B. die Kartoffelstärke den Knollen der Kartoffel, die Weizenstärke den Körnern des Weizens, die Reisstärke den Reiskörnern, die Sagostärke dem Marke der Sagopalme, die Marantastärke den Wurzeln von *Maranta arundinacea*. Die Gewinnungsweise ist in allen Fällen die gleiche:

Die Stärke enthaltenden Rohmaterialien wie Kartoffeln, Weizen, Reis etc. werden durch Reiben, Mahlen oder Schroten zerkleinert, hierauf mit viel Wasser angemengt und der Brei durch ein feines Haarsieb gerieben oder durch Heber rasch abgezogen. In dem abgezogenen Wasser ist die Stärke suspendirt und setzt sich nach einiger Zeit der Ruhe zu Boden. Geringe Mengen von Proteïnsubstanzen (Eiweiss und Kleber), die ihr so noch beigemengt sind, entfernt man durch Gährung. Diese tritt ein, wenn man das Gemisch einige Tage sich selbst überlässt. Nach wiederholtem Decanthiren mit Wasser wird die Stärke auf Leinwandtüchern gesammelt, gepresst und dann in möglichst dünnen Schichten bei nicht über 60° getrocknet.

In reinem Zustande bildet die Stärke ein weisses, mehr oder weniger glänzendes Pulver ohne Geruch und Geschmack. Beim Erwärmen mit Wasser quillt die Stärke stark auf und man erhält je nach der Quantität des Wassers einen dünneren oder consistenteren Schleim, welcher Stärkekleister genannt wird; derselbe enthält geringe Mengen von Stärke gelöst. — Wird Stärke

der Einwirkung von Fermenten oder verdünnten Säuren ausgesetzt, so geht sie zunächst in Dextrin, schliesslich in Zucker über; Umwandlung in Dextrin erfolgt auch beim blossen Erhitzen der Stärke auf etwa 250°. Auf diesen Umstand ist die Thatsache zurückzuführen, dass die Krusten unseres Brotes reichlich Dextrin enthalten, welches denselben ihren Glanz und ihre klebenden Eigenschaften verleiht. Chemisch characterisirt sich die Stärke dadurch, dass sie selbst in sehr geringen Mengen mit Jodlösungen eine tiefblaue Färbung annimmt. Man benützt daher Stärkekleister als Reagens auf Jod und umgekehrt Jod als Reagens auf Stärke. Die dabei sich bildende blaue Verbindung wird Jodstärke genannt. Die blaue Färbung ist nur in der Kälte beständig; beim Erhitzen verschwindet sie, stellt sich aber nach dem Erkalten wieder ein. Auch Reductionsmittel, z. B. schweflige Säure, Unterschwefligsaures Natrium, Zinnchlorür verhindern das Eintreten der blauen Färbung. In Deutschland wird namentlich Weizenstärke und Kartoffelstärke producirt. Erstere steht im Preise höher und wird namentlich für Klebzwecke (Buchbinderkleister) und zum Steifen der Wäsche vorgezogen; sie ist auch von dem Arzneibuche aufgenommen. Letztere, die Kartoffelstärke, wird besonders zur Herstellung von Backwaaren (Puddings, Torten etc.) geschätzt.

Amylum Tritici, Weizenstärke, ist ein feines weisses Pulver, welches bei 150facher Vergrösserung aus fast kreisrunden Körnern zu bestehen scheint, von denen die einen klein, andere, aber weniger zahlreich vertretene, bedeutend grösser sind. Andere Stärkemehlsorten werden mikroskopisch durch abweichende Form der einzelnen Körner erkannt. Kartoffelstärkekörner sind beispielsweise bedeutend grösser und wenig regelmässig. Der Aschengehalt der Stärke darf 1 % nicht übersteigen, widrigenfalls mineralische Verunreinigungen vorliegen würden. Mit 50 Th. Wasser gekocht gebe die Weizenstärke einen dünnen trüben Schleim, welcher weder Geruch noch Geschmack besitzt, auch Reagenzpapier nicht verändert. (Kartoffelstärkekleister besitzt eigenthümlichen Geruch.)

Dextrin, $C_6H_{10}O_5$, Stärkegummi, soll in vielen Pflanzen, auch im Fleische der Herbivoren, z. B. im Pferdefleische, vorkommen. Es ist ein Umwandlungsproduct der Stärke und bildet sich aus dieser beim Erhitzen auf 200—250°, ferner bei der Einwirkung von Diastase oder verdünnten Säuren auf Stärke. Im Handel kommen mehr oder weniger reine, technisch dargestellte Dextrinsorten vor, welche je nach der verschiedenen Bereitungsweise verschiedene Namen führen. — Leiocom oder Leiogomme ist durch ein-

faches Erhitzen von Kartoffelstärke erhaltenes Dextrin, Gommeline wird durch Einwirkung von Salzsäure auf Stärke erhalten; beide Sorten enthalten noch unveränderte Stärke, geben also mit Jodlösung blaue Jodstärke.

Das Dextrin bildet hellgelbe, gummiartige Massen, die in Wasser leicht löslich, in Alkohol aber unlöslich sind. Die conc. wässrige Lösung ist physikalisch dem Gummischleim ähnlich; sie hat rechts drehende (r^0) Eigenschaften (daher der Name Dextrin, von *dexter* rechts). Durch Alkohol wird das Dextrin aus seiner wässrigen Lösung gefällt. Jodlösung giebt mit reinem Dextrin nicht blaue Färbung, alkalische Kupferlösung (*Fehling*'sche Lösung) wird von reinem Dextrin nicht reducirt. Das Dextrin wird gegenwärtig in grossen Quantitäten als Ersatz der Gummiarten verwendet, z. B. in der Seiden- und Kattundruckerei, in der Appretur, ferner zum Kleben, zum Verdicken von Farben, in der Papierfabrikation, in Buntpapier- und Tapetendruckereien und zu vielen andern Gebrauchszwecken.

Medicinische Verwendung findet es namentlich zu chirurgischen Verbänden.

Inulin, $C_6H_{10}O_5$, Alantstärkemehl, kommt in einigen Pflanzen, namentlich in den Wurzeln von *Inula Helenii* vor. Es ist in heissem Wasser ohne Kleisterbildung löslich und wird durch Alkohol krystallinisch gefällt. Durch Jod wird es nicht gefärbt.

Glycogen, $C_6H_{10}O_5$, Leberstärke, ist in den Lebern der Säugethiere enthalten. Es wird durch Jod braun gefärbt. Zersetzt sich sehr leicht unter Bildung von Dextrose.

Gummiarten, $C_6H_{10}O_5$. Unter diesem Namen werden eine Reihe pflanzlicher Producte zusammengefasst, welche amorph und durchscheinend sind und mit Wasser einen klebrigen Schleim geben, aus dem sie durch Alkohol wieder gefällt werden. Das wichtigste Gummi, das *Gummi arabicum*, ist das Calciumsalz der Arabinsäure $C_6H_{10}O_5$ und stammt von *Acacia mimosa* oder *A. Senegal* ab. Es löst sich im doppelten Gewicht Wasser vollkommen zu einem hellgelben Schleim auf, welcher von neutralem Bleiacetat nicht, von basischem Bleiacetat aber schon in grosser Verdünnung stark getrübt wird. Auf Zusatz von Eisenchlorid erstarrt der Gummischleim zu einer schwerlöslichen, braunen, gelatinösen Masse. — Die hauptsächlichste Verfälschung des arabischen Gummis ist Dextrin. Man erkennt es am besten an den stark rechts drehenden Eigenschaften der wässrigen Lösung.

Das *Kirsch*gummi enthält Metarabinsäure (Cerasin) $C_6H_{10}O_5$, die aus China stammende Pflanzengallerte *Agar-Agar* Pararabin, $C_6H_{10}O_5$.

Bassorin. $C_6H_{10}O_5$, Pflanzenschleim, bildet den Hauptbestandtheil vieler Pflanzenschleime, z. B. des Traganthes, des Schleimes der Salepknollen, des Leinsamens, des Flohsamens, der Quittenkerne und anderer. Es unterscheidet sich von den Gummiarten dadurch, dass es im Wasser zwar stark aufquillt, sich aber nicht darin löst. — Das Kirschgummi ist ein Gemenge von Metarabinsäure und Bassorin; es quillt daher in Wasser nur auf.

Fäulniss und Gährung.

Wenn ein organischer Körper an irgend einem Punkte eine Zersetzung erleidet, welche sich von diesem Punkte aus ohne äusseres Zuthun nach und nach über seine ganze Masse verbreitet, so sagen wir „er fault". Nur eine Anzahl solcher organischen Verbindungen, welche neben Stickstoff zugleich Schwefel enthalten, also hauptsächlich die unter dem Namen der Eiweiss- oder Proteïnsubstanzen zusammengefassten, sind fäulnissfähig, die Summe der übrigen nicht. So ist das Faulen von Eiweissstoffen (Eiweiss, Fleisch etc.) eine bekannte Thatsache; Essigsäure, Alkohol, Zucker, Cellulose faulen dagegen nicht, sie enthalten eben weder Stickstoff noch Schwefel. Als Ursache der Fäulniss wird gegenwärtig angenommen, dass die stets in der Luft vorhandenen Keime mikroskopischer, pflanzlicher und thierischer Organismen auf die fäulnissfähige Substanz gelangen und deren Zerfall durch ihre in manchen Fällen rapid schnelle Entwickelung veranlassen. Der bei jeder Fäulniss sich entwickelnde üble Geruch ist auf die Bildung flüchtiger schwefel- und phosphorhaltiger organischer Verbindungen zurückzuführen. — Indessen ist das Zustandekommen von Fäulniss an gewisse Voraussetzungen geknüpft. Vor allen Dingen ist die Gegenwart von Wasser unbedingt nothwendig. Wasserfreie Eiweisskörper faulen nicht, weshalb man Eiweiss, Fleisch, Caseïn in trockenen Zustand bringt (Conserven), um sie vor Fäulniss zu schützen. Ferner findet Fäulniss nur innerhalb gewisser Temperaturen, am günstigsten zwischen 20—35° statt; unterhalb 0° und oberhalb 100° tritt Fäulniss nicht ein. Darauf gründet sich beispielsweise die Conservirung von Fleisch und anderen Stoffen durch Kälte bezw. durch Erhitzen. Auch der Luftzutritt spielt eine gewisse Rolle. Hat nämlich der Sauerstoff zu einem faulenden Körper ungehinderten Zutritt, so verläuft der Fäulnissprocess ungemein schnell, die betreffenden Verbindungen gehen allmählig in Wasser, Kohlensäure und Ammoniak über; man nennt ihn dann Verwesung. Bei mangelndem Luftzug erfolgt die Fäulniss auf Kosten des Sauerstoffs der betreffenden organischen Substanzen, es bilden sich dabei Körper von höherem Kohlenstoffgehalt, man nennt diesen Process „Vermoderung". Als solche wird z. B. die Umwandlung des Holzes früherer Vegetationen in die fossilen Kohlen aufgefasst. — Die nicht fäulnissfähigen Körper können ihrerseits klassificirt werden in gährungsfähige und nicht gährungsfähige. Erstere sind solche, welche bei der Einwirkung eines Gährungserregers (Fermentes) in bestimmte,

meist einfachere Körper gespalten werden. Zu ihnen gehören namentlich die Kohlehydrate, wie Zucker, Stärke und manche Alkohole. In der Regel ist das Gährungsproduct einfacher zusammengesetzt als das vergohrene Material, z. B. Alkohol C_2H_5OH einfacher als Zucker $C_6H_{12}O_6$, bisweilen jedoch führt die Gährung auch zu complicirteren Verbindungen, wie dies das Entstehen der Buttersäure $C_4H_8O_2$ aus Milchsäure $C_3H_6O_3$ zeigt. Wir verstehen also unter Gährung einen Vorgang, bei welchem ein nicht fäulnissfähiger Körper durch Einwirkung eines Gährungserregers in bestimmte andere Verbindungen gespalten wird. Die die Gährung erregende Substanz wird Ferment genannt und ist entweder ein in Zersetzung begriffener Eiweisskörper, oder ein organisirtes Wesen (Pilz). Eine und dieselbe gährungsfähige Substanz kann unter verschiedenen Bedingungen, namentlich unter dem Einfluss verschiedener Fermente, sehr verschiedene Producte liefern. Zucker kann Alkohol, aber auch Milchsäure oder Buttersäure geben. Je nach dem bei der Gährung resultirenden Hauptproduct unterscheidet man alkoholische oder geistige Gährung, essigsaure, milchsaure, buttersaure, schleimige etc. Gährung. Am besten von allen ist die alkoholische Gährung untersucht.

Auf den günstigen Verlauf jeder Gährung sind folgende Punkte von Einfluss: Die zu vergährenden Flüssigkeiten dürfen nicht zu concentrirt sein. So vergährt z. B. eine dünne Zuckerlösung sehr leicht, während eine concentrirte, wie *Sirupus simplex*, fast unbegrenzt haltbar ist. — Die Temperatur muss in gewissen Grenzen liegen. Im Allgemeinen verlaufen alle Gährungen am besten zwischen 15 und 35°. Unter 0° und über 100° hört jede Gährung auf. Es beruht hierauf das Aufkochen gährender Sirupe. Von günstigem Einflusse auf die Gährung ist ferner die Anwesenheit sog. Nährstoffe, d. h. phosphorsaurer und Ammoniaksalze. — Schädlich beeinflusst, bezw. aufgehoben wird die Gährung durch zu hohe Concentration der zu vergährenden Lösungen, ferner durch zu niedrige oder zu hohe Temperaturen; endlich durch Anwesenheit gewisser Chemikalien. Zu diesen gehören Arsenige Säure, Quecksilberchlorid, Chlorzink, Phenole, Salicylsäure, Benzoesäure, Zimmtsäure, Borsäure u. a. m.

Alkoholische Gährung wird durch den Pilz *Saccharomyces cerevisiae* veranlasst. Direct gährungsfähig sind die Glucosen von der Formel $C_6H_{12}O_6$, von denen namentlich der Traubenzucker in Betracht kommt. Die Gährung verläuft nach der Gleichung



$$C_6H_{12}O_6 \quad = \quad 2\,CO_2 + 2\,C_2H_5 \,.\, OH.$$

Zuckerarten der Rohrzuckergruppe, sowie die Glieder der Stärkegruppe sind nicht direct vergährbar, sie müssen vielmehr vorher in Glucosen umgewandelt werden. Dies geschieht in der Praxis meist durch Diastase, ein in keimender Gerste enthaltenes Ferment. Die Gährung findet am besten zwischen 15 und 20° statt. Durch Anwesenheit anderer Pilzarten werden als Nebenproducte die Fuselöle gebildet.

Essigsäuregährung. Dünne alkoholische Flüssigkeiten werden durch den Pilz *Bacillus aceticus* in Essigsäurelösungen umgewandelt. Die Gährung erfolgt am besten zwischen 20—25°. Sollen zucker- oder stärkehaltende

Materialien auf Essigsäure verarbeitet werden, so muss der Essigsäuregährung die alkoholische Gährung vorausgehen. — Bei längerem Zutritt von Luft zu dünnen Essigsäurelösungen treten in diesen die sog. Essigälchen, *Anguilulae aceti,* als Trübung auf. Dieselben verbrauchen die Essigsäure und vermindern den Gehalt der Lösungen. — Ein geringer Zusatz von Alkohol macht ihrem Dasein ein Ende; ebenso sterben sie durch Erhitzen auf 60° ab.

Milchsäuregährung findet unter dem Einfluss eines stäbchenförmigen Fermentes *Bacillus acidi lactici*, namentlich bei Gegenwart von Eiweisssubstanzen (Caseïn) statt. Die Glucosen vergähren direct zu Milchsäure, die



$$C_6H_{12}O_6 = 2\,C_3H_6O_3$$

Glieder der Rohrzuckergruppe müssen vorher (durch Weinsäure) in Glucosen übergeführt werden. Die Gährung verläuft am besten zwischen 35 und 45°. Bedingung ist, dass die Flüssigkeit bis zu Ende schwach alkalisch gehalten wird (durch ZnO, $NaHCO_3$), da sonst Buttersäuregährung eintritt. Die optischen Isomeren der Milchsäure werden durch verschiedene Fermente gebildet.

Buttersäuregährung entsteht leicht aus Milchsäuregährung, wenn die bei dieser gebildete Milchsäure nicht durch Alkalien (ZnO, $NaHCO_3$) gebunden wird. Sie wird durch ein vom Milchsäureferment verschiedenes, gleichfalls stäbchenförmiges Ferment *Bacillus butyricus* bedingt und verläuft am besten zwischen 40 und 50°.

Schleimige Gährung. Traubenzucker wird durch diese Gährung in Mannit, Milchsäure und eine ungemein schleimige Substanz verwandelt. Die Bedingungen, unter denen diese Gährung sich einstellt, sind noch nicht genau erforscht. Dünne Zuckerlösungen, namentlich Limonaden (*Limonade purgatife* u. a.) werden bisweilen ein Opfer dieser Gährung und bilden dann eine kaum aus den Gefässen fliessende Gallerte, die sich in meterlange Fäden ziehen lässt. Auf dem Eintritt der schleimigen Gährung beruht auch das Schleimigwerden von *Digitalis*-Infusionen.

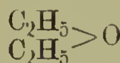
Schwefelverbindungen.

Geradeso, wie in der unorganischen Chemie den Oxyden und Hydroxyden der Metalle Sulfide und Sulfhydrate entsprechen, so entsprechen in der organischen Chemie den Alkoholen die Mercaptane und den Aethern die Thioäther.



$C_2H_5 \,.\, OH$

Alkohol.



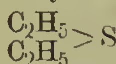
$$\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\!>\!O$$

Aethyläther.



$C_2H_5 \,.\, SH$

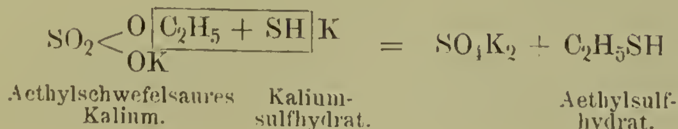
Aethylmercaptan (Aethylsulfhydrat).



$$\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\!>\!S$$

Aethylsulfid.

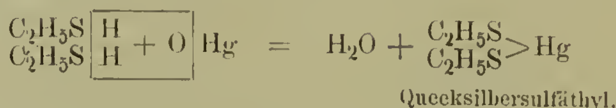
Mercaptane, Alkylsulfhydrate erhält man practisch durch Destillation ätherschwefelsaurer Salze mit Kaliumsulfhydrat, z. B.



$$SO_2\!<\!\begin{matrix}O\,\boxed{C_2H_5 + SH}\,K\\OK\end{matrix} = SO_4K_2 + C_2H_5SH$$

Aethylschwefelsaures Kalium. — Kaliumsulfhydrat. — Aethylsulfhydrat.

Die Mercaptane sind farblose, knoblauchartig, meist widerlich riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeiten. Ihren Namen (von *mercurium captans*) haben sie daher erhalten, dass sie sich mit Quecksilberoxyd zu gut charakterisirten Verbindungen vereinigen.



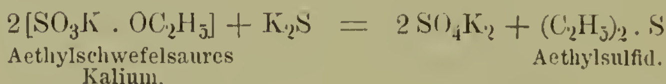
$$\begin{matrix} C_2H_5S \\ C_2H_5S \end{matrix}\boxed{\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} + O}\,Hg = H_2O + \begin{matrix} C_2H_5S \\ C_2H_5S \end{matrix}>Hg$$

Quecksilbersulfäthyl.

Methylmercaptan, $CH_3 . SH$, farblose bei 20° siedende Flüssigkeit.

Aethylmercaptan, $C_2H_5 . SH$, farblose bei 36° siedende Flüssigkeit.

Thioäther, Alkylsulfide entstehen durch Destillation ätherschwefelsaurer Salze mit Kaliumsulfid

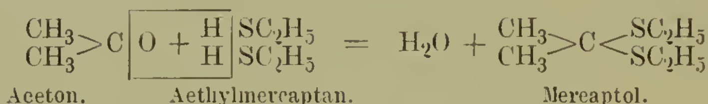


$$2[SO_3K . OC_2H_5] + K_2S = 2SO_4K_2 + (C_2H_5)_2 . S$$

Aethylschwefelsaures Kalium. Aethylsulfid.

Es sind farblose, knoblauchartig riechende Flüssigkeiten, in Wasser unlöslich, welche sich mit Quecksilberoxyd nicht verbinden.

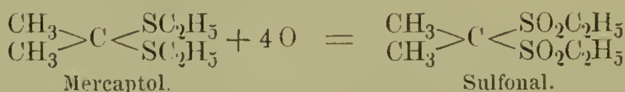
Sulfonalum, Sulfonal, Dimethylsulfondimethylmethan. Mischt man Aceton mit Aethylmercaptan und sättigt diese Lösung mit Salzsäuregas, so entsteht unter Abspaltung von Wasser eine Mercaptol genannte Verbindung:



$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}>C\boxed{O + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}}\begin{matrix} SC_2H_5 \\ SC_2H_5 \end{matrix} = H_2O + \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}>C<\begin{matrix} SC_2H_5 \\ SC_2H_5 \end{matrix}$$

Aceton. Aethylmercaptan. Mercaptol.

Oxydirt man das Mercaptol mit Kaliumpermanganat, so schieben sich zwischen die Schwefelatome und die Aethylgruppen je 2 Sauerstoffatome ein. Man erhält die „Diäthylsulfondimethylmethan" oder „Sulfonal" genannte Verbindung.



$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}>C<\begin{matrix} SC_2H_5 \\ SC_2H_5 \end{matrix} + 4\,O = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}>C<\begin{matrix} SO_2C_2H_5 \\ SO_2C_2H_5 \end{matrix}$$

Mercaptol. Sulfonal.

welche durch Umkrystallisiren aus Wasser rein dargestellt werden kann.

Farblose, geruchlose und geschmacklose Krystalle, beim Erhitzen völlig flüchtig, in 500 Th. kaltem oder 15 Th. siedendem Wasser, ferner in 65 Th. kaltem oder 2 Th. siedendem Weingeist, ebenso in 135 Th. Aether löslich. Die Lösungen sind neutral. Schmelzpunkt 125—126°. — Wird 0,1 g Sulfonal im Probirrohre mit gepulverter Holzkohle erhitzt, so tritt der widerliche Geruch nach Mercaptan auf.

Prüfung. Beim Auflösen in siedendem Wasser darf sich kein Geruch zeigen (Mercaptan, Mercaptol). — Die nach dem Erkalten filtrirte Lösung

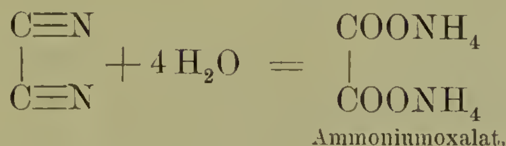
darf weder durch Baryumnitratlösung (Schwefelsäure) noch durch Silbernitratlösung (Salzsäure) verändert werden. 1 Tropfen Kaliumpermanganatlösung darf durch 10 ccm der nach dem Erkalten filtrirten Lösung nicht sofort entfärbt werden. (Mercaptol und andere fremdartige organische Verunreinigungen, da Sulfonal gegen Kaliumpermanganat indifferent ist.)

Anwendung. Als ein das natürliche Schlafbedürfniss unterstützendes Schlafmittel. Grösste Einzelgabe 4,0; grösste Tagesgabe 8,0.

Vom Methan können wir eine Anzahl von Verbindungen ableiten, für die sich bei den anderen Kohlenwasserstoffen Analoga nicht finden, nämlich die Cyanverbindungen und die Derivate der Kohlensäure. Dieselben sollen daher ihren Platz hier finden.

Cyanverbindungen.

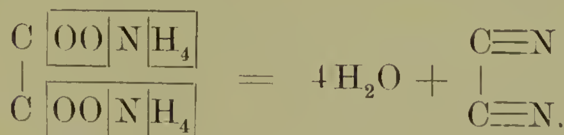
Dicyan, C_2N_2, freies Cyan; CN—CN. Die Cyangruppe —C≡N ist als solche in freiem Zustande nicht existenzfähig Durch Aneinanderlagerung zweier Cyangruppen dagegen entsteht das freie Cyan $\begin{matrix} C\equiv N \\ | \\ C\equiv N. \end{matrix}$ Dasselbe wird am einfachsten durch Erhitzen von Mercuricyanid gewonnen $Hg(CN)_2 = Hg + (CN)_2$ und bildet ein farbloses Gas von eigenthümlichem Geruche, mit höchst giftigen Eigenschaften. Durch einen Druck von 4 Atmosphären wird es zu einer Flüssigkeit verdichtet, welche bei — 35° erstarrt. Beim Kochen mit Wasser geht es in Oxalsäure über und ist



$$\begin{matrix} C\equiv N \\ | \\ C\equiv N \end{matrix} + 4\,H_2O = \begin{matrix} COONH_4 \\ | \\ COONH_4 \end{matrix}$$

Ammoniumoxalat.

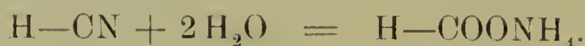
daher als Nitril der Oxalsäure aufzufassen. Umgekehrt kann es auch durch Destillation von Ammoniumoxalat mit Phosphorsäureanhydrid gewonnen werden.



$$\begin{matrix} C\,\boxed{OO}\,N\,\boxed{H_4} \\ | \\ C\,\boxed{OO}\,N\,\boxed{H_4} \end{matrix} = 4\,H_2O + \begin{matrix} C\equiv N \\ | \\ C\equiv N. \end{matrix}$$

Cyanwasserstoff, H—C≡N, Blausäure, *Acidum hydrocyanicum*, wurde im unorganischen Theil besprochen. Sie wird practisch dargestellt durch Destillation von gelbem Blutlaugensalz mit verdünnter

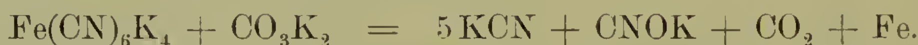
Schwefelsäure. In wasserfreiem Zustande bildet sie eine farblose, stark nach bitteren Mandeln riechende Flüssigkeit von furchtbar giftigen Eigenschaften. Unter Aufnahme von Wasser wandelt sie sich leicht in ameisensaures Ammon um; sie kann daher als Nitril der Ameisensäure aufgefasst werden.



$$H{-}CN + 2\,H_2O \;=\; H{-}COONH_4.$$

Cyanwasserstoff oder Blausäure wird medicinisch in Form der *Aqua Amygdalarum amararum* angewendet, welche $^1/_{10}$ Proc. HCN enthält.

Von ihren Salzen ist das wichtigste das Kaliumcyanid oder Cyankalium KCN. In reinem Zustande wird es durch Einleiten von Blausäure in alkoholisches Kalihydrat erhalten; technisch stellt man es durch Glühen eines Gemenges von trockenem, gelbem Blutlaugensalz mit Potasche dar.



$$Fe(CN)_6K_4 + CO_3K_2 \;=\; 5\,KCN + CNOK + CO_2 + Fe.$$

Man entfernt das abgeschiedene, feinvertheilte Eisen durch Filtration des geschmolzenen Flusses durch porösen Thon und erhält ein durch etwas cyansaures Kalium verunreinigtes Cyankalium.

Das Cyankalium bildet ein weisses Salz. In Wasser ist es leicht, in Alkohol kaum löslich. Schon durch die Kohlensäure der Luft wird es unter Abscheidung von Blausäure zersetzt, besitzt daher stets deren eigenthümlichen Geruch. In Bezug auf Giftigkeit ist es der Blausäure etwa gleich.

In der Technik dient es namentlich zu galvanischen Operationen, da es die Eigenschaft hat, mit sonst unlöslichen Metallcyaniden lösliche Doppelverbindungen zu bilden. Es wird ferner als Reductionsmittel benutzt, da es beim Schmelzen mit den Oxyden der Schwermetalle diesen Sauerstoff entzieht und selbst in cyansaures Kalium übergeht.



$$K{-}C{\equiv}N + PbO \;=\; Pb + K{-}O{-}C{\equiv}N.$$

Die Aether der Cyanwasserstoffsäure haben wir schon unter dem Namen der Säurenitrile oder Cyanide besprochen, z. B. den Methyläther CH_3CN als Acetonitril kennen gelernt.

Sauerstoffverbindungen des Cyans.

Der empyrischen Formel CNOH für die Cyansäure entsprechen zwei mögliche Structurfälle.



Wahre Cyansäure. Isocyansäure.

Die nach Formel I zusammengesetzte Verbindung nennt man die wahre Cyansäure, die der Formel II entsprechende Isocyansäure; es ist jedoch noch nicht gewiss, von welcher Formel sich die gewöhnlichen Derivate der Cyansäure ableiten.

Cyansäure, H—O—C≡N, entsteht durch Destillation der polymeren Cyanursäure $C_3N_3O_3H_3$ und bildet eine farblose, wie Essigsäure riechende Flüssigkeit, die nur unter 0° beständig ist. Ueber 0° geht sie, bisweilen unter explosionsartigem Aufkochen, in eine weisse undurchsichtige Masse — in Cyamelid über. Mit Metallhydroxyden bildet sie Salze — Cyanate — es ist jedoch noch nicht erwiesen, ob dieselben mit den gewöhnlichen cyansauren Salzen identisch sind. Die Aether der wahren Cyansäure heissen Cyanätholine. Nur der Aethyläther ist gegenwärtig näher untersucht und zwar durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf Cyanchlorid erhalten worden.



$$N\equiv C\boxed{Cl + Na}OC_2H_5 \quad = \quad NaCl + N\equiv C—OC_2H_5.$$

Isocyansäure, O=C=N—H, ist in freiem Zustande bisher nicht mit Sicherheit bekannt. Man nimmt dagegen an, dass die bekannten oder sogenannten gewöhnlichen cyansauren Salze sich von dieser Säure ableiten.

Kaliumisocyanat O=C=N—K wird durch Schmelzen von Cyankalium an der Luft oder besser mit leicht reducirbaren Metalloxyden, z. B. Bleioxyd, erhalten.



$$CNK + PbO \quad = \quad Pb + O=C=N-K.$$

Die übrigen Salze der Isocyansäure entstehen aus dem Kaliumsalz durch Umsetzung mit anderen Salzen, z. B.



$$CONK + AgNO_3 \quad = \quad KNO_3 + CONAg.$$

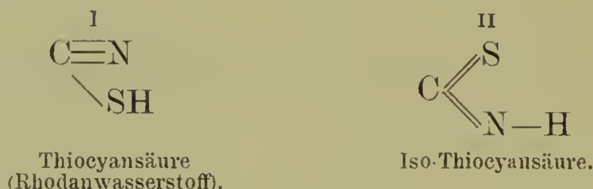
Die Aether der Isocyansäure, die gewöhnlichen Cyansäureäther werden durch Destillation der Alkalisalze der Aetherschwefelsäuren mit Cyankalium erhalten, z. B.



Sämmtliche bisher angeführte Cyan-Derivate können als giftig angesehen worden.

Schwefelverbindungen des Cyans.

Ebenso wie bei der Cyansäure, so sind auch nach der empyrischen Formel der Thiocyansäure CNSH zwei Structurfälle möglich.



Thiocyansäure (Rhodanwasserstoff). Iso-Thiocyansäure.

Thiocyansäure, CN.SH, Rhodanwasserstoffsäure, wird durch Destillation ihres Kaliumsalzes mit Schwefelsäure erhalten und bildet eine stechend riechende, bei — 12° erstarrende Flüssigkeit. Die Säure selbst, sowie ihre löslichen Salze färben Eisenoxydsalzlösungen intensiv roth.

Thiocyansaures Kalium, CNSK, Rhodankalium, *Kalium sulfocyanatum,* wird durch Zusammenschmelzen von gelbem Blutlaugensalze mit Potasche und Schwefel erhalten. Die Schmelze wird nach dem Erkalten gepulvert und mit Alkohol ausgezogen. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt das Salz in langen farblosen, leicht zerfliesslichen Prismen. Wichtiges Reagens auf Eisenoxydsalze!

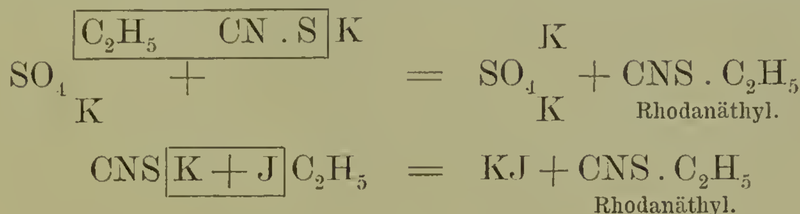
Thiocyansaures Ammonium, $CNSNH_4$, Rhodanammonium, bildet sich beim Erwärmen von Blausäure mit gelbem Schwefelammonium (Nachweis der Blausäure). Technisch wird es dargestellt durch Einleiten von wasserfreiem Ammoniak in ein Gemisch von Alkohol und Schwefelkohlenstoff.



$$CS_2 + 4\,NH_3 = CNS(NH_4) + (NH_4)_2S.$$

Es krystallisirt in farblosen grossen Prismen, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Beim Erhitzen auf 170° geht es in den isomeren Thioharnstoff über.

Die Aether der wahren Thiocyansäure entstehen beim Destilliren der ätherschwefelsauren Alkalisalze mit Rhodankalium oder durch Einwirkung von Alkyljodiden auf Rhodankalium.



$$SO_4\begin{matrix}C_2H_5 & CN.S\,K \\ K & \end{matrix} = SO_4\begin{matrix}K\\K\end{matrix} + CNS.C_2H_5$$

Rhodanäthyl.

$$CNS\,K + J\,C_2H_5 = KJ + CNS.C_2H_5$$

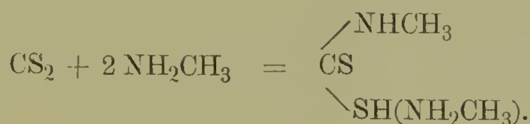
Rhodanäthyl.

Sie werden Rhodanäther genannt und sind in Wasser unlösliche Flüssigkeiten von lauchartigem Geruch.

Isothiocyansäure, CS.NH, ist in freiem Zustande unbekannt; auch sich von ihr ableitende Salze sind nicht mit Sicherheit bekannt. Dagegen besitzen die Aether dieser Säure practische Wichtigkeit; nach ihrem wichtigsten Repräsentanten, dem Isothiocyansäure-Allyläther oder Allyl-Senföl, werden sie Senföle genannt.

Allgemeine Bildung der Senföle.

Mischt man Schwefelkohlenstoff mit primären Aminen in alkoholischer Lösung, so erhält man nach dem Abdampfen Aminsalze der Methyl-, Aethyl- etc. Thiocarbaminsäure.



$$CS_2 + 2\,NH_2CH_3 = CS\begin{matrix}\diagup NHCH_3 \\ \diagdown SH(NH_2CH_3).\end{matrix}$$

Fügt man zur alkoholischen Lösung dieser Salze alkoholische Jodlösung hinzu, so wird das Jod entfärbt, es findet unter Schwefelabscheidung Bildung von Senfölen statt; beim Destilliren gehen dieselben mit dem Alkohol zusammen über.



$$CS\begin{matrix}\diagup N\,\begin{matrix}H\\J\end{matrix}\,CH_3 \\ \diagdown S\,|\,HJ\,(NH_2CH_3)\end{matrix} = S + HJ + (NH_2CH_3).HJ + CSN.CH_3$$

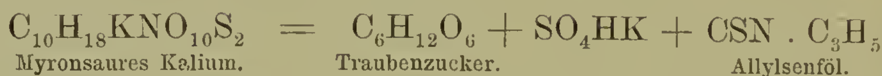
Methylsenföl.

Die Senföle sind in Wasser unlösliche Flüssigkeiten von stechendem, zu Thränen reizendem Geruch. Sie können ohne Zersetzung destillirt werden.

Butylsenföl, $CSN{-}CH{<}^{C_2H_5}_{CH_3}$, und zwar das vom secundären

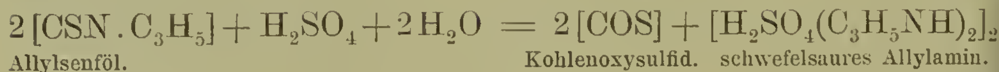
Butylalkohol $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5}{CH_3}>CH\,.\,OH$ sich ableitende obiger Formel ist in dem ätherischen Oele von *Cochlearia officinalis* enthalten und auch künstlich dargestellt worden.

Allylsenföl, $CSN\,.\,C_3H_5$, *Oleum Sinapis,* ist das wichtigste aller Senföle. Es ist im schwarzen Senfsamen (von *Sinapis nigra*) in Form einer glycosidartigen Verbindung, des myronsauren Kaliums, enthalten. Gleichzeitig kommt im Senfsamen ein eiweissartiges Ferment, das Myrosin vor. In trockenem Zustande bleiben beide Körper ohne Einwirkung auf einander. Bei Gegenwart von Wasser aber spaltet das Myrosin das myronsaure Kalium in Traubenzucker, saures Kaliumsulfat und Allyl-Senföl.



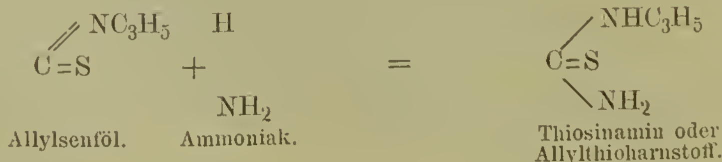
$$\underset{\text{Myronsaures Kalium.}}{C_{10}H_{18}KNO_{10}S_2} = \underset{\text{Traubenzucker.}}{C_6H_{12}O_6} + SO_4HK + \underset{\text{Allylsenföl.}}{CSN\,.\,C_3H_5}$$

Zur Darstellung werden die gequetschten Samen des schwarzen Senfes mit kaltem Wasser zu einem Brei angerührt und dieser nach etwa zwölfstündigem Stehen der Destillation unterworfen. Das Senföl, welches specifisch schwerer als Wasser ist, wird durch einen Scheidetrichter von diesem getrennt, mit Chlorcalcium entwässert und nochmals rectificirt. Es ist ein gelbliches, sehr scharf riechendes Oel von 1,016—1,022 spec. Gewicht. — Wird es der fractionirten Destillation unterworfen, so sollen die zuerst übergehenden Antheile das oben angeführte spec. Gewicht besitzen, auch soll es zwischen 148 und 150 ^{0} sieden, andernfalls liegen Zusätze von Alkohol, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff vor. — Beim Vermischen mit dem doppelten Volumen conc. Schwefelsäure entsteht, unter Entweichen von Kohlenoxysulfid, schwefelsaures Allylamin, welches krystallinisch erstarrt:



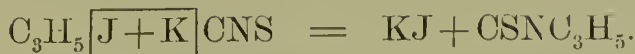
$$\underset{\text{Allylsenföl.}}{2\,[CSN\,.\,C_3H_5]} + H_2SO_4 + 2\,H_2O = \underset{\text{Kohlenoxysulfid.}}{2\,[COS]} + \underset{\text{schwefelsaures Allylamin.}}{[H_2SO_4(C_3H_5NH)_2]_2}$$

Durch Einwirkung von Ammoniak auf die weingeistige Lösung des Allylsenföls entsteht das nur sehr wenig scharf riechende, krystallisirte, bei 70 ^{0} schmelzende Thiosinamin (Allylthioharnstoff):



$$\underset{\text{Allylsenföl.}}{C{=}S{=}NC_3H_5} + \underset{\text{Ammoniak.}}{H\,.\,NH_2} = \underset{\text{Thiosinamin oder Allylthioharnstoff.}}{C{=}S\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NHC_3H_5}{\diagdown NH_2}}$$

Gegenwärtig werden erhebliche Mengen Senföl durch Destillation von Allyljodid mit Rhodankalium in alkoholischer Lösung gewonnen.



$$C_3H_5 \boxed{J + K} CNS = KJ + CSNC_3H_5.$$

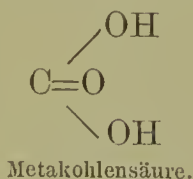
Da wir das Rhodankalium als das Salz der normalen Thiocyansäure betrachten, so muss angenommen werden, dass bei dieser Reaction eine molekulare Umlagerung der normalen Thiocyansäure in die Isothiocyansäure stattfindet. Das so dargestellte Senföl ist mit dem aus Senfsamen erhaltenen vollkommen identisch, wenigstens sind bisher unterscheidende Merkmale nicht gefunden worden. Nach dem Wortlaut des Arzneibuches ist indessen zum medicinischen Gebrauche nur das aus Senfsamen destillirte zulässig.

In der Hantirung mit Senföl ist die grösste Vorsicht am Platze, da dieser Körper ausserordentlich reizend auf die Schleimhäute wirkt. Senföldämpfe sind namentlich für die Lungen ausserordentlich schädlich.

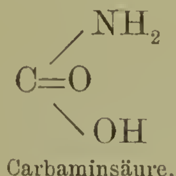
Derivate der Kohlensäure.

Das dem Kohlensäureanhydrid CO_2 entsprechende Hydrat CO_3H_2, die Metakohlensäure, ist in freiem Zustande nicht bekannt. Wohl aber lernten wir eine Reihe von Salzen, Carbonaten, kennen, welche von dieser Säure abgeleitet werden konnten. Dieselben fanden im unorganischen Theile dieses Buches ihre Erledigung. Es gibt nun eine Anzahl von unzweifelhaft organischen Verbindungen, welche sich in einfacher Weise von der Kohlensäure ableiten lassen.

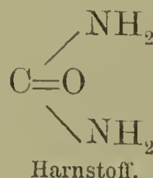
Ersetzen wir eine Hydroxylgruppe der Kohlensäure mit dem einwerthigen Amidrest NH_2 oder beide Hydroxylgruppen durch zwei Amidreste, so gelangen wir im ersten Falle zur Carbaminsäure, im zweiten Falle zum Carbamid oder Harnstoff.



Metakohlensäure.



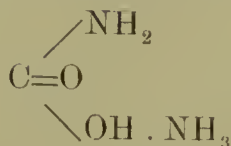
Carbaminsäure.



Harnstoff.

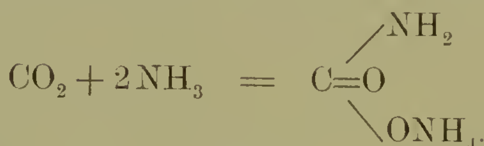
Carbaminsäure ist in freiem Zustande nicht bekannt. Dagegen kennt man sowohl Salze als auch Aether, welche sich von ihr

ableiten. Das wichtigste Salz dieser Säure, das carbaminsaure Ammon,



$$C{=}O \begin{cases} NH_2 \\ OH \,.\, NH_3 \end{cases}$$

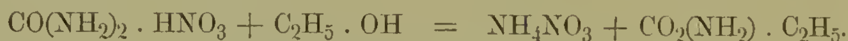
ist ein nie fehlender Bestandtheil des käuflichen Ammoniumcarbonates. Es entsteht durch directe Vereinigung von gasförmiger Kohlensäure mit gasförmigem Ammoniak und bildet weisse, leicht in Ammoniak und Kohlensäure zerfallende Massen.



$$CO_2 + 2NH_3 = C{=}O \begin{cases} NH_2 \\ ONH_4. \end{cases}$$

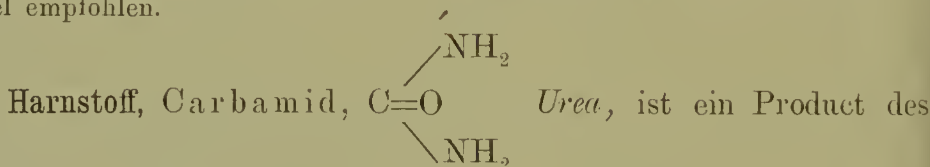
Die Aether der Carbaminsäure werden Urethane genannt.

Urethanum, Urethan, Carbaminsäureäthyläther, $CO_2(NH_2)C_2H_5$, wird erhalten durch Erhitzen von salpetersaurem Harnstoff mit Aethylalkohol im geschlossenen Rohre auf 120—130° C.:



$$CO(NH_2)_2 \,.\, HNO_3 + C_2H_5 \,.\, OH = NH_4NO_3 + CO_2(NH_2) \,.\, C_2H_5.$$

Farblose Krystalle, bei 47—50° schmelzend, zwischen 170 und 180° ohne Zersetzung siedend, sehr leicht löslich in Wasser und in Weingeist. Als Schlafmittel empfohlen.

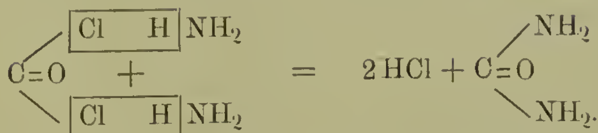


Harnstoff, Carbamid, $C{=}O \begin{cases} NH_2 \\ NH_2 \end{cases}$ *Urea*, ist ein Product des thierischen Stoffwechsels und im Harn fast aller Thiere, namentlich der fleischfressenden Säugethiere enthalten. Er ist ausserdem gefunden worden im Blut, in der Glasflüssigkeit des Auges, im Schweiss und in anderen thierischen Secreten und Excreten. Die durch den Harn gesunder Menschen während 24 Stunden ausgeschiedene Harnstoffmenge beträgt durchschnittlich etwa 20—30 g. Besonders reich an Harnstoff ist der Urin der Hunde; derselbe erstarrt auf Zusatz von conc. Salpetersäure meist augenblicklich zu einem Krystallmagma von salpetersaurem Harnstoff.

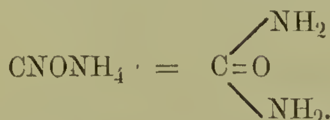
Der Harnstoff hat Anspruch auf den Namen eines klassischen Körpers. Es war die erste organische Verbindung, welche — von Wöhler 1828 — aus unorganischen Materialien dargestellt wurde.

Bildungsweisen.

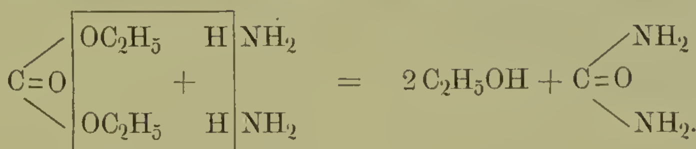
1) Durch Einwirkung von Ammoniak auf Phosgen (Kohlenoxychlorid $COCl_2$)



2) Durch Erhitzen von cyansaurem Ammon in wässriger Lösung (Wöhler 1828). — Es findet molekulare Umlagerung statt.



3) Durch Verseifen von Kohlensäureäthern mit Ammoniak, z. B.



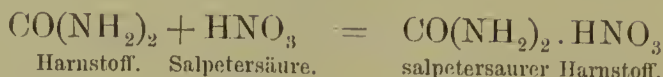
Darstellung. 1) Aus Harn. Man concentrirt Harn (der in der Nacht gelassene ist am reichsten) bis zur Sirupconsistenz und setzt Oxalsäure hinzu. Der gebildete, schwerlösliche oxalsaure Harnstoff wird zur Reinigung wiederholt aus heissem Wasser umkrystallisirt. Das reine Salz wird in Wasser gelöst und mit Baryumcarbonat erhitzt; das Filtrat wird zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Alkohol extrahirt. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung krystallisirt der Harnstoff heraus.

2) Synthetisch. Man schmilzt 8 Th. entwässertes Blutlaugensalz mit 3 Th. Potasche zusammen und trägt allmählig 15 Th. Mennige ein. Die Schmelze enthält neben reducirtem metallischem Blei cyansaures Kalium. Sie wird mit Wasser ausgezogen und die Lösung unter Zusatz von 8 Th. Ammoniumsulfat zur Trockne gedampft. Es setzen sich Kaliumcyanat und Ammoniumsulfat zu Kaliumsulfat und Ammoniumcyanat um. Aus letzterem entsteht beim Eindampfen der wässrigen Lösung durch molekulare Umlagerung Harnstoff (s. oben). Der Rückstand wird mit Alkohol extrahirt, aus der alkoholischen Lösung krystallisirt beim Verdunsten der Harnstoff aus.

Der Harnstoff bildet farblose Prismen von salzigem, kühlendem Geschmack. Er ist in Wasser und Alkohol leicht, nicht aber in Aether löslich. Die wässrige Lösung reagirt neutral. Er schmilzt bei 132° und geht beim weiteren Erhitzen in Biuret und Cyanursäure über.

Seinen chemischen Eigenschaften nach ist er eine einsäurige

Base, und zwar liefert er wie das Ammoniak Salze durch directe Addition zu den Säuren, z. B.


$$\underset{\text{Harnstoff.}}{CO(NH_2)_2} + \underset{\text{Salpetersäure.}}{HNO_3} = \underset{\text{salpetersaurer Harnstoff.}}{CO(NH_2)_2 . HNO_3}$$

Von den Salzen des Harnstoffs sind durch Schwerlöslichkeit charakterisirt:

Salpetersaurer Harnstoff, $CON_2H_4 . HNO_3$, bildet weisse, glänzende über einander geschobene Krystallblättchen, welche unter dem Mikroskope charakteristische Formen zeigen.

Oxalsaurer Harnstoff, $CON_2H_4 . C_2O_4H_2 + 2 H_2O$, bildet weisse, dünne Krystallblättchen.

Ausserdem verbindet sich der Harnstoff auch mit Basen. So giebt er z. B. mit Quecksilberoxyd eine weisse Verbindung der Zusammensetzung $CON_2H_4 . 2(HgO)$, mit Silberoxyd die Verbindung $(CON_2H_4)_2 . 3 Ag_2O$.

Ferner giebt Harnstoff auch mit Salzen gut krystallisirende Verbindungen, z. B.:

Harnstoff-Chlornatrium, $CON_2H_4 . NaCl + H_2O$. Glänzende Prismen.

Harnstoff-Silbernitrat, $CON_2H_4 . AgNO_3$. Grosse rhombische Prismen.

Harnstoff-Mercurinitrat (basisch), $CON_2H_4 . Hg(NO_3)_2 . HgO$, entsteht als weisser krystallinischer Niederschlag von wechselnder Zusammensetzung beim Zusammenbringen von Harnstoff mit Mercurinitrat. Ist in Chlornatrium sehr leicht löslich. Auf der Bildung dieser Verbindung basirt die maassanalytische Bestimmung des Harnstoffs.

Reactionen des Harnstoffs: 1) Die conc., wässrige Lösung giebt mit Salpetersäure oder mit Oxalsäure weisse krystallinische Niederschläge, welche in viel heissem Wasser löslich sind und unter dem Mikroskope charakteristische Formen zeigen.

2) Die wässrige Lösung giebt mit Mercurinitrat weissen krystallinischen Niederschlag, welcher in Chlornatrium leicht löslich ist.

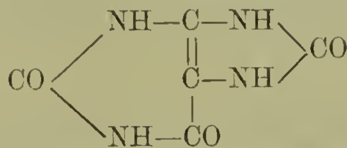
3) Wird Harnstoff in Substanz erhitzt, so bildet sich Biuret. Löst man die erkaltete Schmelze in Wasser, fügt einige Tropfen Kupfersulfat und reichlich Natronlauge hinzu, so entsteht röthliche Färbung.

In nahem Zusammenhange zum Harnstoff stehen nachfolgende wichtige Verbindungen.

Harnsäure, *Acidum uricum*, $C_5H_4N_4O_3$. Dieselbe ist ein normaler Bestandtheil des Harnes der Fleischfresser, während sie im Harne des Pflanzenfressers fehlen kann. Die Excremente der

Schlangen und Vögel bestehen zum grössten Theile aus Harnsäure, bezw. harnsauren Salzen. Im Blute scheint Harnsäure nur bei pathologischen Zuständen vorzukommen. Sie ist ferner ein Bestandtheil der Gichtknoten und vieler Harnsteine.

Harnsäure bildet ein weisses krystallinisches Pulver, welches in etwa 15000 Th. kaltem oder 2000 Th. siedendem Wasser löslich, in Alkohol und in Aether aber unlöslich ist. Die Schwerlöslichkeit ist eine charakteristische Eigenschaft der Harnsäure.



Constitutionsformel der Harnsäure.

Säuert man menschlichen Harn mit Salzsäure an, so scheidet sich bei längerem Stehen die Harnsäure als schweres krystallinisches Pulver ab. Unter dem Mikroskope zeigt sich die sog. „Wetzsteinform"; die einzelnen Krystalle sind durch mitgerissenen Farbstoff gelb bis röthlich gefärbt.

Die Salze der Harnsäure heissen „Urate". Die Harnsäure ist eine zweibasische Säure, bildet daher saure und neutrale Salze; die bekannteren sind indessen die sauren Salze.

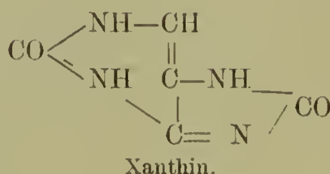
Saures harnsaures Ammon, $C_5H_3(NH_4)N_4O_3$, scheidet sich aus menschlichem Harn als Sediment aus und krystallisirt in der sog. „Stechapfelform".

Saures harnsaures Natron, $C_5H_3NaN_4O_3$, scheidet sich aus dem menschlichen Harn als körniges Sediment ab, welches durch mitgerissenen Farbstoff in der Regel röthlich gefärbt ist.

Das verhältnissmässig am leichtesten lösliche Salz der Harnsäure ist das harnsaure Lithium. Aus diesem Grunde werden Lithiumverbindungen (*Lithium carbonicum*) medicinisch benutzt, um die Ausscheidung der Harnsäure aus dem Organismus zu befördern. Neuerdings wird dem Piperazidin eine grosse lösende Kraft gegenüber der Harnsäure zugeschrieben. Zur Erkennung der Harnsäure dient die sog. Murexid-Reaction: Eine minimale (stecknadelgrosse) Menge des Objectes wird in einem Porzellanschälchen mit conc. Salpetersäure übergossen und die Mischung auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft. Es hinterbleibt ein gelblicher Rückstand, der durch Ammoniak purpurroth, durch Kalilauge aber blauviolett gefärbt wird. — Diese Reaction beruht darauf, dass durch Einwirkung der Salpetersäure auf Harnsäure Purpursäure ent-

steht, deren Ammoniumsalz (Murexid) roth, deren Kaliumsalz prächtig violett gefärbt ist.

Xanthin, $C_5H_4N_4O_2$



Xanthin.

kommt in geringer Menge im Harn und in den Organen des Thierkörpers vor. Ist in Wasser schwer löslich und giebt ebenso wie Harnsäure die Murexidreaction.

Theobromin (Dimethylxanthin), $C_5H_2(CH_3)_2N_4O_2$, ist in den Cacaobohnen zu 1—1,5 % enthalten. Farblose Krystalle von bitterem Geschmack, in Wasser schwer löslich. Durch Natriumsalicylat wird das Theobromin in Wasser leicht löslich. Das „Diuretin" ist Theobrominnatrium-Natriumsalicylat.

Coffeïn (Trimethylxanthin), $C_5H(CH_3)_3N_4O_2 + H_2O$, ist in den Kaffeebohnen, den Kolanüssen und im Thee enthalten. In kaltem Wasser schwer lösliche, seidenglänzende Krystalle. Die Löslichkeit in Wasser wird durch gewisse Salze (*Natrium benzoicum, salicylicum, cinnamylicum*) ungemein befördert.

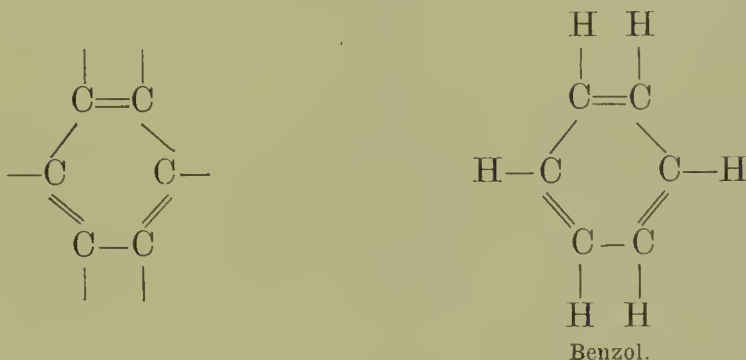
Derivate des Benzols, Verbindungen der aromatischen Reihe.

Die Verbindungen der aromatischen Reihe haben ihren Namen daher erhalten, dass viele von ihnen angenehm riechen und in riechenden Oelen, Harzen und Balsamen aufgefunden worden sind. Von den Verbindungen der Fettreihe unterscheiden sie sich dadurch, dass ihnen ein höherer Procentgehalt an Kohlenstoff eigen ist, dass sie ferner beständiger sind als diese; endlich zeigen sie in ihrem chemischen Verhalten durchgreifende Unterschiede, die wir im weiteren Verlaufe zum Theil kennen lernen werden. — Während den Verbindungen der Fettreihe eine durchweg reihenförmige, mehr oder weniger geradlinige Anordnung der Kohlenstoffatome (des Kohlenstoffscelettes) zugeschrieben wird, nehmen wir in den aromatischen Verbindungen das Vorhandensein eines ringförmig geschlossenen Kohlenstoffscelettes an. Wie wir alle Derivate der Fettreihe vom Methan ableiten konnten, so können wir alle aromatischen Verbindungen auf einen Kohlenwasserstoff der Formel C_6H_6, das Benzol, zurückführen.

Ueber die Constitution dieses Kohlenwasserstoffes existiren

mehrfache Ansichten. Die allgemeinste Gültigkeit hat die seiner Zeit von *Kekulé* angegebene Formel erlangt, weil sie nicht blos alle einschlägigen Verhältnisse genügend zu erklären im Stande ist, sondern weil sie auch die Verhältnisse am klarsten zum Ausdruck bringt.

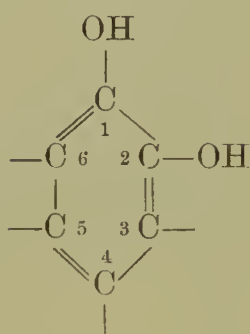
Kekulé nimmt an, sechs Kohlenstoffatome lagern sich ringförmig und zwar abwechselnd mit je einer und je zwei Affinitäten an einander. Es entsteht so ein Kohlenstoffscelett mit 6 freien Affinitäten. Werden dieselben durch 6 Wasserstoffatome gesättigt, so gelangen wir zu dem Kohlenwasserstoff C_6H_6, zum Benzol.



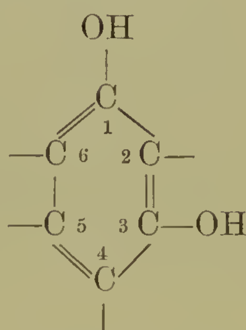
Benzol.

Aus dem Benzol entstehen nun die zahlreichen aromatischen Derivate dadurch, dass die Wasserstoffatome durch andere Atome oder Atomgruppen ersetzt werden. So können z. B. an Stelle der H-Atome in das Benzol eintreten Halogenatome (Cl, Br, J). Ferner Hydroxylgruppen —OH, Nitrogruppen —NO_2, Amidogruppen — NH_2, der Schwefelsäurerest — SO_3H, Radicale der Fettreihe, z. B. Methyl-, Aethyl-, Propyl- etc. Gruppen. Wir sehen auf den ersten Blick, dass eine Fülle von Derivaten möglich ist, um so mehr, als ja nicht blos ein H-Atom vertretbar ist, vielmehr alle sechs Wasserstoffatome des Benzols ersetzt werden können. — Aus diesem Grunde werden wir auch Isomerien der Benzolderivate zu erwarten haben. Beispielsweise wird ein Dimethylbenzol $C_6H_4<^{CH_3}_{CH_3}$, welches aus dem Benzol durch Ersetzung zweier H-Atome durch zwei Methylgruppen entstanden ist, unzweifelhaft isomer sein mit dem Aethylbenzol $C_6H_5 . C_2H_5$, welches aus dem Benzol durch Ersetzung eines H-Atoms durch den Aethylrest C_2H_5 entsteht, denn beide Verbindungen haben die Zusammensetzung C_8H_{10}. — Indessen kommt bei den Benzolderivaten noch eine andere Art von Isomerie hinzu, welche mit

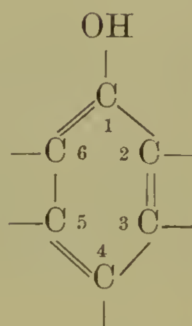
dem Namen der Stellungs- oder Orts-Isomerie bezeichnet wird. Ersetzen wir nämlich nur ein H-Atom im Benzol durch irgend einen andern Rest, so ist nur ein Derivat möglich; alle sechs Wasserstoffatome sind in dieser Hinsicht gleichwerthig. Anders aber liegt die Sache, sobald noch ein zweites H-Atom substituirt wird, in diesem Falle entstehen je nach der Stellung, welche die beiden substituirenden Gruppen zu einander einnehmen, Körper von verschiedenen Eigenschaften. Und zwar sind für Bisubstitutionsproducte drei Fälle möglich. Um diese klarer zur Anschauung zu bringen, sollen die H-Atome des Benzols weggelassen und die einzelnen Kohlenstoffatome numerirt werden.



Ortho-



Meta-



Para-

Nehmen wir beispielsweise an, zwei Hydroxylgruppen treten substituirend ein und die zuerst eintretende befinde sich an dem mit 1 bezeichneten C-Atom. Dann entstehen, je nachdem die zweite Hydroxylgruppe an das mit 2, 3 oder 4 bezeichnete Kohlenstoffatom tritt, drei verschiedene Bioxybenzole, welche man durch die Bezeichnung als Ortho-, Meta-, Parabioxybenzol unterscheidet. Mehr Isomerien sind nicht möglich, weil der Stellung 1 : 2 diejenige 1 : 6 und der Stellung 1 : 3 diejenige 1 : 5 entspricht. Somit sind also für Bisubstitutionsproducte folgende Fälle möglich:

1 : 2 (1 : 6) = Ortho-
1 : 3 (1 : 5) = Meta-
1 : 4 = Para-

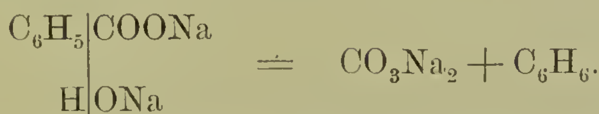
Diese Isomeren zeigen im Allgemeinen ein sehr ähnliches chemisches Verhalten, unterscheiden sich meist nur physikalisch durch Verschiedenheit des Aggregatzustandes, des Siede- und Schmelzpunctes u. s. w.

Bei Trisubstitutionsproducten compliciren sich die Verhältnisse noch mehr, namentlich wenn die substituirenden Gruppen unter

einander verschieden sind. Man ist daher übereingekommen, in diesen Fällen den Ort der Substitution durch, den betreffenden Gruppen beigefügte, Ziffern zu bezeichnen.

Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n-6}$.

Benzol, C_6H_6, *Benzolum,* bildet sich beim Durchleiten von Acetylen durch glühende eiserne Röhren $3\ C_2H_2 = C_6H_6$ und ist stets im Steinkohlentheer enthalten. Es entsteht ferner beim Erhitzen von benzoesaurem Natrium mit Natronkalk.



$$\begin{array}{r|l} C_6H_5 & COONa \\ H & ONa \end{array} = CO_3Na_2 + C_6H_6.$$

Practisch wird es gewonnen durch Destillation des Steinkohlentheers. Die Destillationsproducte des Steinkohlentheeres werden zunächst in 3 verschiedenen Fractionen aufgefangen. Leichtöl nennt man die bis 180° übergehenden Antheile, deren spec. Gewicht niedriger als Wasser ist. Die zwischen 180—250° übergehenden Antheile sind specifisch schwerer als Wasser und führen darum den Namen Schweröl. Zwischen 250 und 400° destillirt ein grünlich gefärbtes Product, welches Grünöl (oder Anthracenöl) genannt wird.

In nachstehender Tabelle sind die wichtigsten Bestandtheile aufgeführt, welche in den einzelnen Fractionen enthalten sind. Der Destillationsrückstand findet zur Fabrikation von Dachpappe Verwendung.

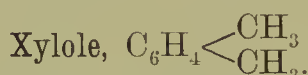
Leichtöl 180°	Schweröl 180—250°	Grünöl 250—400°
Benzol	Phenol	Anthracen
Toluol	Kresol	Phenanthren
Xylol	Anilin	Pyren
	Toluidin	Chrysen.
	Naphtalin	

Das Leichtöl wird zunächst nochmals destillirt, das Destillat, um die basischen und sauren Antheile zu entfernen, mit Schwefelsäure, dann mit Natronlauge behandelt, schliesslich mit Wasser gewaschen und wiederholten sorgfältigen fractionirten Rectificationen aus sog. Colonnenapparaten unterworfen. Dieselben sind nach dem Princip der Alkohol-Dephlegmatoren construirt und gestatten eine fast vollkommene Trennung von Benzol, Toluol und Xylol auf Grund ihrer verschiedenen Siedepunkte.

Das Benzol ist eine farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit, die bei 80,5° siedet und bei 0° zu einer weissen Krystallmasse

erstarrt. Entzündet brennt es mit leuchtender, russender Flamme. Seine Dämpfe geben mit Luft explosive Gemenge! Es ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für Fette, Oele, Harze, Schwefel, Phosphor und Jod. Von den durch Destillation des Petroleums gewonnenen Kohlenwasserstoffen der Fettreihe (Benzin, Petroleumäther) unterscheidet es sich dadurch, dass es durch Salpetersäure in Nitrobenzol übergeführt wird, welches an seinem bittermandelähnlichen Geruch erkannt wird. — Es dient in der Technik in ausgedehntestem Massstabe zur Darstellung der Ausgangsmaterialien für organische Farbstoffe, namentlich zur Fabrikation von Nitrobenzol und Anilin.

Toluol, $C_6H_5 . CH_3$, hat seinen Namen daher, dass es zuerst bei der Destillation gewisser Harze, namentlich von Tolubalsam erhalten wurde. Gegenwärtig wird es durch fractionirte Destillation des Leichtöles gewonnen. Es ist dem Benzol äusserlich sehr ähnlich, siedet jedoch bei 111° und erstarrt auch noch nicht bei — 20°. Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert es Benzoesäure.

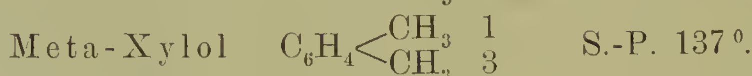


Xylole, $C_6H_4<^{CH_3}_{CH_3}$.

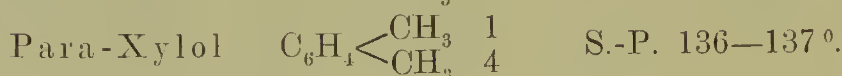
Sämmtliche drei möglichen Xylole sind im Leichtöl enthalten und bilden zusammen das durch fractionirte Destillation desselben gewonnene Rohxylol. Aus diesem werden sie durch umständliche chemische Operationen in reinem Zustande dargestellt.



Ortho-Xylol $C_6H_4<^{CH_3}_{CH_3}$ $^1_2$ S.-P. 142—143°.



Meta-Xylol $C_6H_4<^{CH_3}_{CH_3}$ $^1_3$ S.-P. 137°.



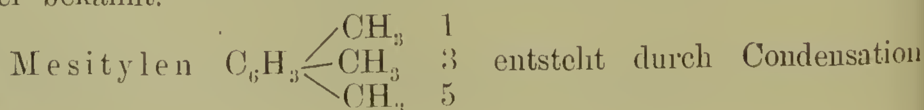
Para-Xylol $C_6H_4<^{CH_3}_{CH_3}$ $^1_4$ S.-P. 136—137°.

Sie sind sämmtlich aromatische, äusserlich einander sehr ähnliche Flüssigkeiten, die bei der Oxydation die betreffenden Phtalsäuren ergeben. Das Meta-Xylol wird bisweilen in der Medicin innerlich gegen Pocken verordnet.



Trimethylbenzole, C_9H_{12}.

Von den drei theoretisch möglichen Isomeren sind nur zwei bisher bekannt.



Mesitylen $C_6H_3\begin{matrix}CH_3 & 1\\ CH_3 & 3\\ CH_3 & 5\end{matrix}$ entsteht durch Condensation

von Aceton; $3\,CH_3—CO—CH_3 = 3\,H_2O + C_9H_{12}$. Es ist ferner in den hochsiedenden Antheilen des Leichtöles enthalten und wird aus diesen gewonnen. Es ist eine angenehm riechende, farblose Flüssigkeit, die bei 163° siedet.

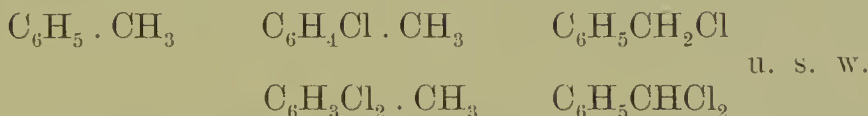
Pseudocumol $C_6H_3\begin{cases}CH_3 & 1\\ CH_3 & 3\\ CH_3 & 4\end{cases}$ ist ebenfalls im Leichtöl enthalten und siedet bei 160°.

Cymol, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_3 & 1\\ C_3H_7 & 4\end{matrix}$, Methyl-Propylbenzol, ist im römischen Kümmelöl (von *Cuminum cyminum*) enthalten und bildet eine angenehm riechende, bei 170° siedende Flüssigkeit.

Die angeführten Kohlenwasserstoffe werden medicinisch kaum verwendet.

Halogenderivate.

Die Ersetzung der Wasserstoffatome durch Halogenatome gelingt bei den Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe leichter als bei den Fettkohlenwasserstoffen. Und zwar kann bei den Homologen des Benzols die Substituirung durch Halogene sowohl im Benzolkern als auch in den Seitenketten stattfinden. Beim Toluol z. B. können ein oder mehrere Chloratome entweder in den Kern oder in die Methylgruppe eintreten.



$C_6H_5 . CH_3$ $\quad$ $C_6H_4Cl . CH_3$ $\quad$ $C_6H_5CH_2Cl$

$C_6H_3Cl_2 . CH_3$ $\quad$ $C_6H_5CHCl_2$ $\quad$ u. s. w.

Die Chlor- und Bromderivate lassen sich durch einfache Einwirkung von Chlor oder Brom auf die betreffenden Kohlenwasserstoffe darstellen, die Jodderivate dagegen sind nur auf Umwegen zu erhalten.

Bei der Chlorirung oder Bromirung von Kohlenwasserstoffen mit Seitenketten hat man es sogar in der Hand, das Chlor oder Brom in den Kern oder in die Seitenkette eintreten zu lassen. — In der Kälte nämlich und bei Gegenwart von Jod treten die Halogene vorzugsweise in den Kern, beim Erwärmen dagegen fast ausschliesslich in die Seitenkette ein. In den Kern eingetretene Chlor- und Bromatome sitzen ungemein fest, sie lassen sich kaum ohne Zerstörung des Moleküls wieder entfernen (sie sind wenig reactionsfähig). Die in den Seitenketten befindlichen sind dagegen

ebenso reactionsfähig, wie die Halogenatome der Fettverbindungen. Sie können z. B. durch den Amidrest, die Hydroxylgruppe, die Cyangruppe mit Leichtigkeit ersetzt werden.

Von den Derivaten dieser Reihe haben für uns namentlich die Chlorderivate des Toluols $C_6H_5CH_3$ Interesse, bei denen die Chloratome in der Seitenkette stehen.





$C_6H_5CH_2Cl$ Benzylchlorid. $C_6H_5CHCl_2$ Benzalchlorid. $C_6H_5CCl_3$ Benzotrichlorid.

Dieselben entstehen alle dadurch, dass man gasförmiges Chlor in siedendes Toluol einleitet; je nach der Dauer der Einwirkung erhält man einfach, zweifach oder dreifach chlorirtes Toluol. Bei dem hohen Atomgewicht des Chlors (35,5) giebt eine einfache Wägung genügenden Aufschluss darüber, ob die Reaction zu dem gewünschten Resultate vorgeschritten ist oder nicht.

Benzylchlorid, $C_6H_5 . CH_2Cl$, ist eine bei 176° siedende, hellgelbe Flüssigkeit, deren Dämpfe heftig zu Thränen reizen. Durch Einwirkung von Wasser geht es in Benzylalkohol $C_6H_5 . CH_2 . OH$ über.



$$C_6H_5CH_2\boxed{Cl + H}OH = HCl + C_6H_5CH_2 . OH.$$

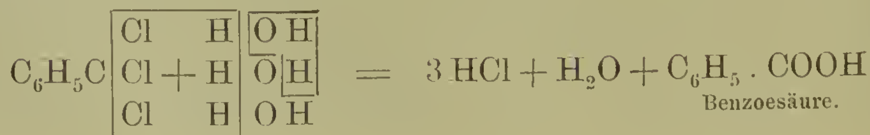
Beim Erhitzen mit Wasser und Bleinitrat geht das Benzylchlorid in Benzaldehyd über, bei der Oxydation liefert es Benzoesäure.

Benzalchlorid, $C_6H_5CHCl_2$, ist eine ungemein stechend riechende, bei 206° siedende Flüssigkeit. Beim Erhitzen mit Wasser auf 120° liefert es Benzaldehyd (Bittermandelöl). $C_6H_5 . C\begin{smallmatrix}\diagup O\\ \diagdown H.\end{smallmatrix}$



$$C_6H_5CH\boxed{Cl_2 + H_2}O = 2\,HCl + C_6H_5C\begin{smallmatrix}\diagup O\\ \diagdown H.\end{smallmatrix}$$

Benzotrichlorid, $C_6H_5CCl_3$, ist eine bei 213° siedende Flüssigkeit, welche beim Erhitzen mit Wasser Benzoesäure liefert.



$$C_6H_5C\boxed{\begin{matrix}Cl & & H\\ Cl & + & H\\ Cl & & H\end{matrix}}\begin{matrix}OH\\ OH\\ OH\end{matrix} = 3\,HCl + H_2O + C_6H_5 . COOH$$

Benzoesäure.

Nitroderivate.

Alle aromatischen Verbindungen, also alle Derivate des Benzols, haben das gemeinsam, dass sie bei Einwirkung von Salpetersäure leicht Wasserstoffatome gegen die Nitrogruppe — NO_2 austauschen. Die Reaction — Nitrirung — erfolgt in vielen Fällen schon in der Kälte, bisweilen muss sie durch Erwärmen unterstützt werden. In der Regel wird nur ein H-Atom durch die Nitrogruppe ersetzt, da das dabei gebildete Wasser die Salpetersäure verdünnt und so zum weiteren Nitriren ungeeignet macht. Benützt man jedoch zum Nitriren ein Gemisch von 1 Th. conc. Salpetersäure und 2 Th. Schwefelsäure, sog. „Nitrirsäure", so bindet die Schwefelsäure das gebildete Wasser und es gelingt dann zwei, auch drei Nitrogruppen einzuführen. In jedem Falle aber erfolgt die Ersetzung durch Nitrogruppen nur bei den Wasserstoffatomen des Benzolkerns; die mit diesem verbundenen Seitenketten (Fettreste) werden nicht nitrirt.

Die Nitrirung wird practisch in der Weise ausgeführt, dass man in die durch eine Kältemischung gut abgekühlte Salpetersäure oder Nitrirsäure den zu nitrirenden Körper tropfenweise unter Umrühren einträgt. Die gebildete Nitroverbindung löst sich in den meisten Fällen in dem concentrirten Säuregemisch auf, scheidet sich aber beim Eingiessen in eine grosse Menge kalten Wassers unlöslich ab und wird durch Destillation oder Umkrystallisiren rein erhalten. Durch Eintritt der Nitrogruppen erhalten alle Verbindungen sauren Character. Durch nascirenden Wasserstoff werden sie in Amidoderivate übergeführt. Alle Nitrokörper haben die Neigung, durch Druck, Schlag oder Erhitzen zu explodiren und müssen daher vorsichtig behandelt werden.

Nitrobenzol, $C_6H_5NO_2$, Mirbanöl, *Essence de Mirban*, entsteht durch tropfenweises Eintragen von Benzol in gut abgekühlte, rauchende Salpetersäure.



$$C_6H_5\boxed{H + HO}NO_2 = H_2O + C_6H_5 . NO_2.$$

Das Reactionsproduct wird in viel kaltes Wasser gegossen, und das ausgeschiedene Nitrobenzol mit Wasser gewaschen. Da sich stets etwas Dinitrobenzol bildet, welches beim Destilliren über

freiem Feuer zu heftigen Explosionen Veranlassung geben könnte, so destillirt man das Rohproduct mit einem Dampfstrom, wobei Dinitrobenzol zurückbleibt. Das übergegangene Nitrobenzol wird vom Wasser getrennt, mit Chlorcalcium entwässert und nochmals über freiem Feuer vorsichtig rectificirt.

Es bildet eine gelbliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei 220° siedet und nach Bittermandelöl riecht. Der letztere Umstand hat zur Folge gehabt, dass man es fälschlich vielfach künstliches Bittermandelöl nennt, obgleich es mit diesem in seiner Zusammensetzung nur wenig gemein hat. Bei der Reduction geht das Nitrobenzol in Anilin über (s. d.).

In der Technik dient es zur Darstellung von Anilin und unter dem Namen Essence de Mirban zum Parfümiren von Seife etc. — Die Dämpfe erzeugen eingeathmet heftige Kopfschmerzen; Nitrobenzol ist giftig.

Dinitrobenzole, $C_6H_4 . (NO_2)_2$.

Beim Nitriren mit Salpetersäure und Schwefelsäure entstehen Gemische von Ortho-, Meta-, Paradinitrobenzol, welche auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in Alkohol getrennt werden können. Sie krystallisiren sämmtlich in farblosen, geruchlosen Nadeln, und unterscheiden sich von einander durch verschiedenen Schmelzpunct.

Nitrotoluole, $C_6H_4<^{CH_3}_{NO_2}$.

Durch Nitriren von Toluol mit rauchender Salpetersäure entsteht vorzugsweise flüssiges, dem Mirbanöl sehr ähnliches Orthonitrotoluol und ausserdem festes Paranitrotoluol. Beide können durch fractionirte Destillation getrennt werden. Bei der Reduction liefern sie Orthotoluidin $C_6H_4<^{CH_3\ \ 1}_{NH_2\ \ 2}$ bezw. Paratoluidin $C_6H_4<^{CH_3\ \ 1}_{NH_2\ \ 4}$.

Amido-Derivate.

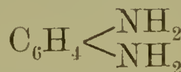
Die Amidoverbindungen leiten sich vom Benzol durch Ersetzung eines oder mehrerer Wasserstoffe mit Amidogruppen — NH_2 ab.


C_6H_6

Benzol.


$C_6H_5NH_2$

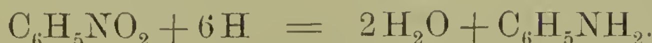
Amidobenzol.


$C_6H_4<^{NH_2}_{NH_2}$

Diamidobenzol.

Die Ersetzung kann auch in den Seitenketten erfolgen, für uns haben indess nur die im Kern substituirten Derivate Interesse.

Die Darstellung der Amidokörper geschieht fast ausschliesslich durch Reduction der zugehörigen Nitroverbindungen. Jede Nitrogruppe kann durch Reduction in die Amidogruppe umgewandelt werden. Practisch geschieht dies, indem man die Nitrokörper in ein Wasserstoff entwickelndes Gemisch von Zinn und Salzsäure einträgt. Die Reduction wird unter Umständen durch Erwärmen befördert.



$$C_6H_5NO_2 + 6H = 2H_2O + C_6H_5NH_2.$$

Das Reactionsproduct enthält neben dem salzsauren Salz der Amidoverbindung Zinnchlorür. Letzteres fällt man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff als Zinnsulfür heraus, dampft das Filtrat bis zum Krystallisiren ein und zersetzt das erhaltene salzsaure Salz durch Natronlauge. Dadurch wird die Amidoverbindung in Freiheit gesetzt und kann nun gesammelt und gereinigt werden.

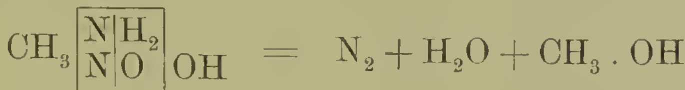
Alle Amidoverbindungen haben basischen Character. Sie geben wie das Ammoniak Salze durch directe Addition zu Säuren, z. B.



$$\underset{\text{Anilin.}}{C_6H_5NH_2} + HCl = \underset{\text{Salzsaures Anilin.}}{C_6H_5NH_2 \,.\, HCl}$$

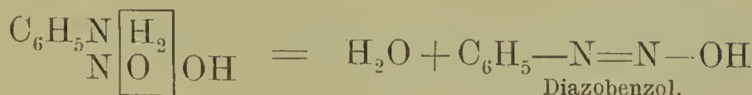
Aus den Salzen werden die freien Basen durch stärkere Basen (KOH, NaOH, $Ca[OH]_2$ etc.) wieder abgeschieden.

Bei der Einwirkung salpetriger Säure verhalten sie sich abweichend von den Aminen der Fettreihe. Während bei diesen durch salpetrige Säure direct die Amidogruppe durch die Hydroxylgruppe ausgetauscht wird, wobei Alkohole entstehen, z. B.



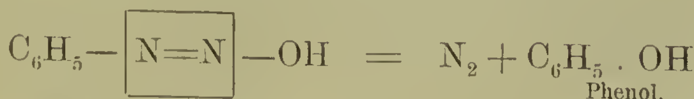
$$CH_3\boxed{\begin{array}{c|c} N & H_2 \\ N & O \end{array}}OH = N_2 + H_2O + CH_3 \,.\, OH$$

entstehen durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Amidoderivate der aromatischen Reihe in der Kälte zunächst die Diazoverbindungen, z. B.



$$C_6H_5\begin{array}{r} N \\ N \end{array}\boxed{\begin{array}{c} H_2 \\ O \end{array}}OH = H_2O + \underset{\text{Diazobenzol.}}{C_6H_5{-}N{=}N{-}OH}$$

Erst beim Erhitzen ihrer wässrigen Lösung gehen die Diazoverbindungen unter Stickstoffabscheidung in die entsprechenden Hydroxylderivate (die Phenole) über



$$C_6H_5{-}\boxed{N{=}N}{-}OH = N_2 + \underset{\text{Phenol.}}{C_6H_5 \,.\, OH}$$

Durch Reduction gehen die Diazoverbindungen in Hydrazine über. So entsteht z. B. durch Reduction des Diazobenzols das Phenylhydrazin:

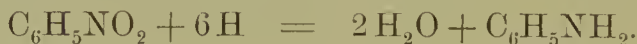


$$C_6H_5N{=}N \, . \, OH + 4\,H = H_2O + C_6H_5NH{-}NH_2$$

Diazobenzol. Phenylhydrazin.

Anilin, $C_6H_5NH_2$, Amidobenzol, Phenylamin, wurde zuerst von *Unverdorben* durch Destillation von Indigo dargestellt und erhielt von dem portugiesischen Worte *Anil*-(Indigo) seinen Namen. Später wurde es unter den Destillationsproducten des Steinkohlentheeres gefunden und schliesslich durch Reduction von Nitrobenzol gewonnen, nach welcher Methode es auch noch gegenwärtig dargestellt wird.

Die fabrikmässige Gewinnung von Anilin geschieht dadurch, dass Nitrobenzol der Einwirkung eines Wasserstoff entwickelnden Gemisches von Salzsäure und Eisen unterworfen wird.



$$C_6H_5NO_2 + 6\,H = 2\,H_2O + C_6H_5NH_2.$$

Das gebildete salzsaure Anilin wird durch Aetzkalk in freies Anilin übergeführt und dieses durch gespannte Wasserdämpfe abdestillirt. Das Anilin ist eine ölige, farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruche; es siedet bei 184°. In Wasser ist es nur wenig löslich, leicht löslich dagegen in Alkohol, Aether und Chloroform. Durch Einwirkung von Luft und Licht verharzt es und nimmt eine dunkle Färbung an. durch Rectification über metallischem Natrium kann es aber leicht wieder rein erhalten werden; durch Chlorkalklösung wird es purpurviolett gefärbt. Seinen chemischen Eigenschaften nach ist es eine Base, welche durch directe Addition zu Säuren Salze giebt, z. B.



$$C_6H_5NH_2 + HCl = C_6H_5NH_2 \, . \, HCl$$

Salzsaures Anilin.



$$2\,C_6H_5NH_2 + H_2SO_4 = (C_6H_5NH_2)_2 \, . \, H_2SO_4$$

Schwefelsaures Anilin.

Das schwefelsaure Anilin ist ein Reagens auf Holzstoff, da letzterer durch wässriges Anilinsulfat gelb gefärbt wird (zum Nachweis von Holzstoff in Papier etc.).

Technisch findet das Anilin Verwendung zur Darstellung vieler organischer Verbindungen, namentlich organischer Farbstoffe, z. B. zur Fabrikation der Rosaniline (Fuchsine), des Diphenylaminblau, des Anilinschwarz, ferner zur Darstellung von Chinolinen und Chinaldinen. Eine gesättigte Lösung von Anilin in Wasser

dient unter dem Namen „Anilinwasser“ zur Färbung der Tuberkelbacillen.

Acetanilid, Antifebrin, entsteht theoretisch durch Ersetzung eines Wasserstoffatomes der NH_2-Gruppe im Anilin durch den Essigsäurerest CH_3CO. Practisch wird es dargestellt durch längeres Erhitzen gleicher Theile Anilin und Eisessig und darauffolgende Destillation:

$$\underset{\text{Anilin.}}{C_6H_5NH}\boxed{H + HO}\underset{\text{Essigsäure.}}{CH_3CO} = H_2O + \underset{\text{Acetanilid.}}{C_6H_5NH(CH_3CO)}$$

Farblose Krystalle, bei 113° schmelzend, bei 295° siedend. In 200 Th. kaltem oder 18 Th. siedendem Wasser löslich. Die kalt gesättigte wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt (Unterschied vom Kairin, Antipyrin oder Thallin). Acetanilid giebt beim Kochen mit Kalilauge freies Anilin, daher beim Kochen mit Chloroform und Kalilauge die Isonitrilreaction. 0,1 g Acetanilid werde mit 1 ccm Salzsäure 1 Minute gekocht. Nach dem Erkalten fügt man 2 ccm Carbolsäurelösung (1 : 20) und filtrirte Chlorkalklösung hinzu. Es entsteht eine zwiebelrothe Trübung, welche durch Ammoniak in indigoblau übergeht (Indophenolreaction, welche auch dem Phenacetin zukommt). Acetanilid wirkt temperaturherabsetzend und ist ein Antineuralgicum. Grösste Einzelgabe 0,5 g; grösste Tagesgabe 4,0 g.

Phenacetin, Acetphenetidin, Oxyäthylacetanilid, $C_6H_4(OC_2H_5)(NHCH_3CO)$ (1 : 4). Zur Darstellung verwandelt man Paranitrophenol in das Natriumsalz und lässt auf dieses Aethylchlorid einwirken:

$$C_6H_4<^{O\,\boxed{Na \quad Cl}\,C_2H_5}_{NO_2 \quad +} = NaCl + C_6H_4<^{OC_2H_5}_{NO_2}$$

Paranitrophenol-natrium. Aethylchlorid. Aethyläther des p-Nitrophenols (= p-Nitrophenetol).

Das gebildete p-Nitrophenetol wird durch nascirenden Wasserstoff zu p-Phenetidin reducirt:

$$\underset{\text{p-Nitrophenetol.}}{C_6H_4<^{OC_2H_5}_{NO_2}} + 6\,H = 2\,H_2O + \underset{\text{p-Phenetidin.}}{C_6H_4<^{OC_2H_5}_{NH_2}}$$

Durch Kochen mit Eisessig wird schliesslich das entstandene p-Phenetidin in Acetparaphenetidin oder Phenacetin übergeführt.

$$\underset{\text{Phenetidin.}}{C_6H_4<^{OC_2H_5}_{NH}}\boxed{H + HO}\underset{\text{Essigsäure.}}{CH_3CO} = H_2O + \underset{\text{Phenacetin.}}{C_6H_4<^{OC_2H_5}_{NH(CH_3CO)}}$$

Farblose, glänzende Krystalle bei 135° schmelzend. In 1400 Th. kaltem oder 70 Th. siedendem Wasser löslich. Kocht man 0,1 g Phenacetin mit 1 ccm Salzsäure 1 Minute lang, so nimmt das nach dem Erkalten gewonnene Filtrat auf Zusatz von 3 Tropfen Chromsäurelösung allmählig rubinrothe Färbung an (Identität). — 0,1 g Phenacetin werden in 10 ccm heissem Wasser gelöst; nach dem Erkalten filtrire man. Das klare Filtrat darf durch Bromwasser nicht getrübt werden (Acetanilid würde Trübung von Bromacetanilid geben).

Phenacetin wirkt temperaturerniedrigend und ist ein hervorragendes Antineuralgicum. Grösste Einzelgabe 1,0 g; grösste Tagesgabe 5,0 g.

Diphenylamin, $(C_6H_5)_2NH$, wird durch Erhitzen von Anilin mit salzsaurem Anilin erhalten.



Es bildet bei 45° schmelzende, nahezu farblose Krystalle und findet technische Verwendung zur Darstellung von Farbstoffen (Diphenylaminblau). In der Analyse benützt man es als empfindliches Reagens auf Salpetersäure-Verbindungen. Zu diesem Zwecke löst man ein Körnchen Diphenylamin in conc. reiner Schwefelsäure auf und setzt die zu untersuchende Substanz in Lösung hinzu. Bei Gegenwart von Salpetersäure entsteht eine prächtige, blaue Färbung. Medicinisch wird es nicht verwendet.

Toluidine, $C_6H_4CH_3 . NH_2$, Amidotoluole. Durch Reduction der drei isomeren Nitrotoluole erhält man die entsprechenden Toluidine.

Orthotoluidin $C_6H_4<^{CH_3\ (1)}_{NH_2\ (2)}$ ist eine dem Anilin ähnliche, bei 197° siedende Flüssigkeit.

Metatoluidin 1 : 3 siedet bei 197° und ist gleichfalls flüssig.

Paratoluidin 1 : 4 bildet weisse, tafelförmige Krystalle, welche bei 45° schmelzen und bei 198° sieden.

Alle diese Toluidine dienen als Ausgangsmaterial für Farbstoffe; medicinisch werden sie nicht verwendet.

Xylidine, $C_6H_3(CH_3)_2 . NH_2$.

Die drei theoretisch möglichen Xylidine werden durch Reduction der entsprechenden Nitroxylole erhalten und sind sämmtlich Flüssigkeiten, welche sich durch ihre verschiedenen Siedepunkte unterscheiden. Medicinisch werden sie nicht verwendet.

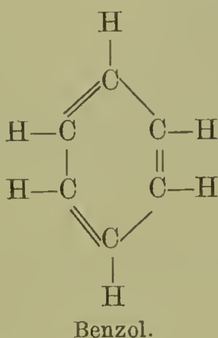
Phenylhydrazin, $C_6H_5NH-NH_2$, entsteht durch Reduction von Diazobenzol mit nascirendem Wasserstoff und ist ein farbloses, leicht erstarrendes Oel, welches bei 241—242° siedet. Phenylhydrazin ist ein Blutgift, welches die rothen Blutkörperchen zerstört. Die Acetylverbindung Acetylphenylhydrazin $C_6H_5NH-NH(CH_3CO)$ wurde vorübergehend unter den Namen *Hydrazetin* und *Pyrodin*

medicinisch angewendet, wegen zu grosser Giftigkeit aber wieder verlassen.

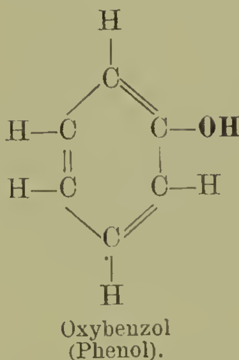
Phenole.

Die Wasserstoffatome des Benzols lassen sich, wie schon erwähnt wurde, durch die Hydroxylgruppe —OH ersetzen. Fassen wir vorläufig die Substituirung eines H-Atomes durch eine —OH-Gruppe ins Auge.

Beim Benzol selbst kann über die Constitution eines so entstehenden Oxyderivates ein Zweifel nicht existiren:

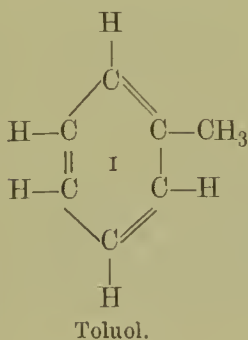


Benzol.

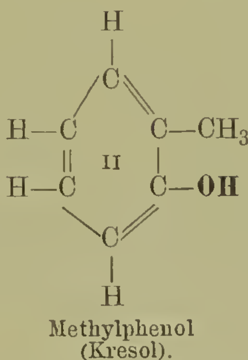


Oxybenzol (Phenol).

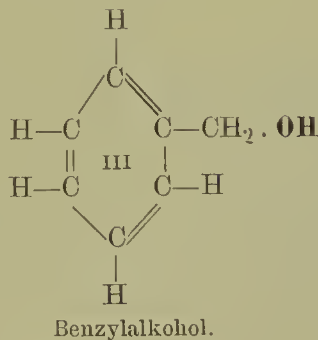
Die Hydroxylgruppe tritt unzweifelhaft in den Benzolkern ein. Anders jedoch liegen die Verhältnisse bei den Homologen des Benzols. Bei diesen kann die Hydroxylgruppe entweder in den Benzolkern, oder in die vorhandenen Seitenketten eintreten. Für das Toluol also werden sich folgende mögliche Fälle ergeben:



Toluol.



Methylphenol (Kresol).



Benzylalkohol.

Diejenigen aromatischen Verbindungen, bei welchen die Hydroxylgruppe in die Seitenkette (CH_3) eingetreten ist, nennen wir die Alkohole der aromatischen Reihe, denn sie enthalten die nämlichen alkoholischen Gruppen wie die Alkohole der Fettreihe. Alle Verbindungen jedoch, welche die Hydroxylgruppen im Benzolkern enthalten, nennen wir Phenole. — Die Phenole characterisiren sich namentlich durch ihre sauren Eigenschaften. Das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe ist durch Metalle vertretbar; sie liefern

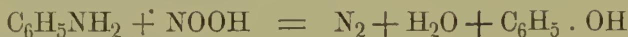
mit gewissen Basen Salze und wurden früher vielfach als Säuren betrachtet. — So erhielt das gewöhnliche Phenol den Namen „Carbolsäure", ein später zu erwähnendes den Namen Pyrogallussäure u. s. w. — Wir aber können die Phenole nicht als Säuren ansehen, weil ihnen das Characteristische der organischen Säuren, d. i. die Carboxylgruppe — COOH, fehlt.

Je nach der Anzahl der vorhandenen Hydroxylgruppen sind die Phenole einwerthige, zweiwerthige, dreiwerthige Phenole u. s. w. Dieselben verhalten sich starken Basen gegenüber wie einbasische, zweibasische, dreibasische Säuren.

Einwerthige Phenole.

Allgemeine Bildungsweisen.

1) Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Salze der Amine in saurer wässriger Lösung unter Erhitzen. Dabei wird jede vorhandene NH_2-Gruppe in die OH-Gruppe umgewandelt.



$$C_6H_5NH_2 + NOOH = N_2 + H_2O + C_6H_5 . OH$$



$$C_6H_4(NH_2)_2 + 2\,NOOH = 2\,N_2 + 2\,H_2O + C_6H_4{}^{OH}_{OH}.$$

2) Durch Schmelzen der Sulfosäuren der aromatischen Kohlenwasserstoffe mit Aetznatron



$$C_6H_5\,\boxed{H + HO}\,SO_3H = H_2O + C_6H_5 . SO_3H$$

Benzolsulfonsäure.



$$C_6H_5\,\boxed{SO_3H + Na}\,OH = SO_3HNa + C_6H_5 . OH.$$

Die Disulfosäurederivate liefern nach dieser Reaction zweiatomige Phenole.

Phenol, $C_6H_5 . OH$, Oxybenzol, Carbolsäure, *Acidum carbolicum*, kommt in geringer Menge im Bibergeil (*Castoreum*) und im Kuhharn vor. Es findet sich in den Producten der trockenen Destillation des Holzes und der Steinkohlen und wird practisch aus dem Steinkohlentheer gewonnen.

Darstellung. Das zwischen 180—250° übergehende, namentlich Phenol und Kresol enthaltende Steinkohlentheeröl (Schweröl) wird mit Natronlauge behandelt, welche sich mit Phenol und Kresol zu wasserlöslichen Natriumsalzen verbindet. In der Ruhe scheidet sich das Gemisch in zwei Schichten, von denen die eine die Phenole, die andere die Basen und die Kohlenwasserstoffe enthält. Man hebt die phenolhaltige Schicht ab, verdünnt sie, um stets gelöste Kohlenwasserstoffe (Naphtalin) abzuscheiden, mit Wasser und ver-

setzt die geklärte Flüssigkeit mit geringen Mengen Salzsäure, wodurch zunächst Brandharze ausgeschieden werden. Nachdem dieselben abgesetzt sind, werden aus der klaren Lauge die Phenole durch Schwefelsäure abgeschieden und hierauf einer Rectification unterworfen. Das anhaftende Wasser wird dadurch entfernt, dass man durch das siedende Phenol trockne Luft hindurchleitet. Die zwischen 180—190° übergehenden Antheile enthalten vorzugsweise Phenol (Carbolsäure) neben geringen Mengen Kresol. Man lässt das Destillat durch Abkühlung krystallisiren, presst das nicht erstarrende Kresol ab und destillirt den festen Rückstand nochmals unter Zusatz von etwas Kaliumbichromat und Schwefelsäure, um alle Substanzen zu entfernen, welche eine Färbung der Carbolsäure bewirken könnten.

Synthetische Carbolsäure wird durch Schmelzen von Benzolsulfosäure mit Natronhydrat (s. Bildungsweise Nr. 2) gewonnen. Das reine Phenol (Carbolsäure) krystallirt in grossen farblosen, rhombischen, eigenthümlich riechenden Nadeln, die bei 40 bis 42° schmelzen und bei 178—182° sieden. In wasserfreiem Zustande wirkt es auf Lackmusfarbstoff nicht verändernd; wässrige Lösungen dagegen röthen blaues Lackmuspapier. Es löst sich in 15 Th. Wasser klar auf, wobei etwa verunreinigende Kohlenwasserstoffe sich als ölige Tropfen abscheiden würden. In Weingeist, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff ist es in jedem Verhältniss löslich. Mit ätzenden Alkalien (KOH. NaOH) giebt es wasserlösliche Salze,



$$C_6H_5\boxed{OH + H}ONa = H_2O + \underset{\text{Phenolnatrium}}{C_6H_5ONa}$$

die aber schon durch Kohlensäure zersetzt werden.

Reactionen. Wässrige Phenollösungen geben mit Eisenchlorid eine violette Färbung; bei Gegenwart von Alkohol tritt eine schmutziggrüne Färbung ein, welche aber beim Verdünnen mit viel Wasser in Violett übergeht. — Lösungen von Phenol in wässrigem Ammoniak färben sich durch Einwirkung von Bromdämpfen schön blau. — Wässrige Phenollösungen geben schon in grosser Verdünnung mit freiem Brom einen krystallinischen weissen Niederschlag von unlöslichem Tribromphenol, $C_6H_2Br_3 . OH$.

In concentrirtem Zustande wirkt die Carbolsäure stark ätzend. Auf die Haut gebracht erzeugt sie in kurzer Zeit weisse Flecke und eine Gefühllosigkeit der betroffenen Parthien. — Sollte man durch Zufall mit conc. Carbolsäure bespritzt werden, so sind die betreffenden Stellen schleunigst mit Weingeist abzuwaschen. — In

conc. Lösungen coagulirt sie Eiweiss. In verdünntem Zustande besitzt sie noch antiseptische Eigenschaften, d. h. sie ist ein tödtliches Gift für niedere Organismen (Bacterien) und ist daher ein wichtiges Material für antiseptische Wundbehandlung.

Innerlich genommen wirkt sie leicht toxisch. Bei längerem innerlichem Gebrauch von Carbolsäure nimmt der Urin eine tintenartige Färbung an. Gegenmittel bei Vergiftungen ist flüssiges Eiweiss oder schwefelsaures Natrium.

Während der Aufbewahrung nimmt die Carbolsäure sehr häufig eine röthliche Färbung an. Die Ursache derselben ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt.

Acidum carbolicum liquefactum. Obgleich die Carbolsäure erst in 15 Th. Wasser löslich ist, so geben doch 100 Th. geschmolzener Carbolsäure mit 10 Th. destillirtem Wasser eine klare und flüssig bleibende Lösung. Die Erklärung dieser Thatsache ist wahrscheinlich in der Bildung eines Hydrates zu suchen. Der richtige Gehalt an wasserfreier Carbolsäure ergiebt sich daraus, dass 10 ccm dieser Säure ohne Trübung bei 15 ° noch 2,3 ccm Wasser aufnehmen können. Würde unter diesen Umständen eine Trübung eintreten, so enthält die Carbolsäure wahrscheinlich mehr Wasser, als sie enthalten soll.

Acidum carbolicum crudum. Dies Präparat wird von der Technik durch Behandeln des Schweröles mit Natronlauge und Versetzen der alkalischen Lösung mit Schwefelsäure erhalten. Es ist eine mehr oder weniger dunkelgefärbte, brenzlich riechende Flüssigkeit, die sich in Wasser nicht vollkommen klar, in Alkohol und Aether dagegen klar auflöst. Ihr spec. Gewicht ist höher als das des Wassers. Ist nicht im Arzneibuche enthalten.

Anwendung. Carbolsäure findet als Desinficiens äusserlich ausgedehnte Verwendung. Innerlich wird sie seltener z. B. bei falschen Gährungen im Magen gegeben. Grösste Einzelgabe 0,1 g; grösste Tagesgabe 0,5 g.

Phenolschwefelsäure, $C_6H_4<^{OH}_{SO_3H}$, Sulfocarbolsäure. Lässt man auf geschmolzenes Phenol conc. Schwefelsäure einwirken, so verbinden sich beide Körper zu Phenolschwefelsäure.

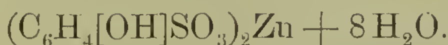


$$C_6H_4 . OH \quad \boxed{H + OH} SO_3H = H_2O + C_6H_4<^{OH}_{SO_3H}$$

Phenolschwefelsäure.

Bei mittlerer Temperatur bildet sich vorzugsweise Orthophenolschwefelsäure, durch Erhitzen aber geht dieselbe in Paraphenolschwefelsäure $C_6H_4 . (OH) . SO_3H$ [1 : 4] über. Die letztere bildet einen dicken Syrup, der bisher noch nicht krystallisirt erhalten wurde. Das Zinksalz dieser Säure war als Zinc. sulfocarbol. officinell.

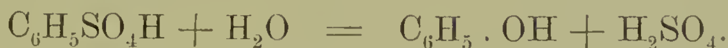
Zincum sulfocarbolicum, Phenolschwefelsaures Zink,



$$(C_6H_4[OH]SO_3)_2Zn + 8\,H_2O.$$

Zur Darstellung bereitet man durch Zusammenmischen und Erhitzen von Phenol und Schwefelsäure zunächst Paraphenolsulfosäure, stellt aus dieser durch Neutralisiren mit Baryumcarbonat das gut krystallisirende Baryumsalz dar und setzt dieses mit Zinksulfat um. Farblose oder schwach röthliche Krystalle, in Wasser und in Weingeist leicht löslich.

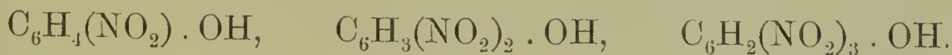
Phenylschwefelsäure, $C_6H_5 . SO_4H$. Diese Säure ist mit der Phenolschwefelsäure isomer und der Aethylschwefelsäure $C_2H_5 . SO_4H$ analog zusammengesetzt. Die freie Phenylschwefelsäure ist wenig beständig und zerfällt (z. B. beim Kochen mit Salzsäure) in Phenol und Schwefelsäure



$$C_6H_5SO_4H + H_2O = C_6H_5 . OH + H_2SO_4.$$

Die Salze der Säure sind beständiger. Die Phenylschwefelsäure gehört zur Gruppe der sogen. Aetherschwefelsäuren und ist diejenige Form, in welcher das Phenol vom Organismus durch den Urin ausgeschieden wird. Andere Phenole geben ähnliche Aetherschwefelsäuren.

Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Phenol entstehen Nitroderivate desselben, und zwar je nach der Dauer der Einwirkung und der Concentration der Salpetersäure Mono-, Di- oder Trinitrophenole von der Zusammensetzung



$$C_6H_4(NO_2) . OH, \quad C_6H_3(NO_2)_2 . OH, \quad C_6H_2(NO_2)_3 . OH.$$

Trinitrophenol, $C_6H_2(NO_2)_3 . OH$, Pikrinsäure, wird durch Erwärmen von Phenol mit conc. Salpetersäure (gefährliche Operation!) erhalten und durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Es bildet gelbe, bei 122° schmelzende Blättchen, die in heissem Wasser, in Alkohol und in Aether löslich sind. Mit Basen bildet die Pikrinsäure Salze und hat vollkommen die Eigenschaften einer einbasischen Säure. — Sie characterisirt sich ferner durch ihren intensiv bitteren Geschmack (weswegen sie in der Bierbrauerei als Ersatz des Hopfens verwendet werden soll [?]) und durch ihre stark gelb fär-

benden Eigenschaften, weswegen sie als Farbstoff angewendet wird. Durch Druck, Stoss und Ueberhitzung explodirt die Pikrinsäure, in erhöhtem Maasse kommt diese Eigenschaft noch ihren Salzen zu. Es gehören daher die Pikrinsäure und ihre Verbindungen zu den gefährlichsten Körpern der Chemie. Medicinisch wurde die Pikrinsäure gegen *Malaria* empfohlen.

Kresole, $C_6H_4 . CH_3 . OH$, Methylphenole. Bei der Gewinnung der Carbolsäure aus dem Schweröl erhält man neben der festen Carbolsäure auch nicht krystallisirende Phenole, welche hauptsächlich aus Kresolen bestehen, und zwar ein Gemenge von Ortho-, Meta- und Parakresol bilden, die man bisher noch nicht zu trennen vermochte. — Kresol ist ferner ein Bestandtheil des bei der Destillation des Buchenholztheers erhaltenen sogenannten Buchenholztheer-Kreosotes, welches das Arzneibuch unter dem Namen Kreosotum recipirt hat. Die Kresole sind erheblich weniger giftig als das Phenol.

Kreosotum, Kreosot, Buchenholztheerkreosot. Bei der Destillation des Buchenholztheeres erhält man durch fractionirtes Auffangen ebenfalls Producte, die leichter, und solche, die schwerer sind als Wasser. Die letzteren werden mit Natronlauge behandelt; aus der geklärten Lösung werden die Phenole mit Schwefelsäure abgeschieden. Dies Verfahren wird so oft wiederholt, bis sie sich in verdünnter Natronlauge klar lösen. Hierauf unterwirft man das Product einer sorgfältigen Rectification. Die zwischen 205—220° übergehenden Antheile sind das officinelle Kreosot. Dasselbe ist ein Gemisch von Kresol $C_6H_4<^{CH_3}_{OH}$ und Guajacol $C_6H_4<^{OCH_3}_{OH}$.

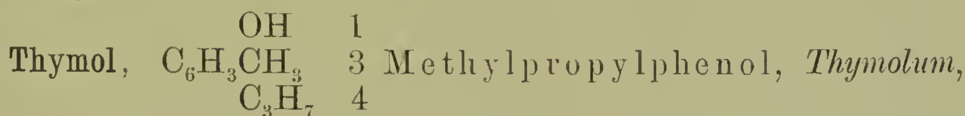
Des hohen Preises wegen ist das Kreosot vielfachen Verfälschungen, namentlich mit gewöhnlichem Phenol oder Carbolsäure ausgesetzt. In chemischer Beziehung zeigt es alle Eigenschaften eines Phenoles, verbindet sich z. B. mit ätzenden Basen zu Salzen.

Das Kreosot ist frisch dargestellt eine ölige, klare, fast farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von kräftigem, rauchartigem Geruch und brenzlichem Geschmack. Sein spec. Gewicht sei nicht niedriger als 1,07. Es destillirt zwischen 205 und 220° und wird selbst bei einer Temperatur von —20° nicht fest. Durch Einwirkung von Licht und Luft färbt es sich etwas; es soll aber nicht etwa tiefbraun sein. In Aether, Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff löst es sich in jedem Verhältniss klar auf, dagegen sind nicht weniger als 120 Th. heisses Wasser zur Erzielung einer klaren Lösung nöthig. Eine so bereitete heisse Lösung wird während des Erkaltens milchig trübe, klärt sich aber allmählig unter Ab-

scheidung öliger Tropfen. Die so erhaltene klare Lösung giebt auf Zusatz von Brom einen harzigen rothbraunen Niederschlag, durch etwas Eisenchlorid wird sie getrübt und auch wohl vorübergehend graugrün oder blau gefärbt (Carbolsäure giebt bleibende violette Färbung), nach kurzer Zeit aber wird sie blassgelb und scheidet ähnlich gefärbte Flocken ab. Das Kreosot besitzt in noch höherem Grade antiseptische Eigenschaften wie das Phenol; es wurde schon lange zur Conservirung organischer Substanzen benutzt. Sein Name ist aus κρέας Fleisch und σώζω erhalte gebildet. — Nach neueren Untersuchungen sollen dem Kreosot eigentlich giftige Eigenschaften nicht zukommen; jedenfalls ist es weniger giftig wie Carbolsäure.

Prüfung. 1 ccm Kreosot mit 0,5 ccm Natronlauge geschüttelt soll eine klare, hellgelbe Lösung geben. Dieselbe darf beim Verdünnen mit 50 ccm Wasser sich nicht trüben (empyreumatische Stoffe). — Mit einem gleichen Volumen Collodium durchschüttelt, darf es keine Gallerte geben (Carbolsäure würde dies thun). — 1 Raumtheil Kreosot mit 10 Raumtheilen einer alkoholischen Kaliumhydroxydlösung (1 = 5) gemischt, erstarre nach einiger Zeit zu einer festen krystallinischen Masse, welche hauptsächlich aus Guajakolkalium besteht und ein Beweis für einen reichen Gehalt von Guajakol ist. — Wird 1 ccm Kreosot mit 2 ccm Petroleumbenzin und 2 ccm Barytwasser geschüttelt, so darf die Benzinlösung keine blaue oder schmutzige, die wässrige Flüssigkeit keine rothe Färbung annehmen (Pyrogallolester, besonders Coerulignon). In 3 Vol. einer Mischung von 3 Th. Glycerin und 1 Th. Wasser soll es nahezu unlöslich sein (zugesetztes Phenol würde sich lösen).

Anwendung. Aeusserlich als Desinficiens; innerlich gegenwärtig besonders gegen Tuberculose. Grösste Einzelgabe 0,2 g; grösste Tagesgabe 1,0 g.



Thymol, $C_6H_3\begin{cases} OH & 1 \\ CH_3 & 3 \\ C_3H_7 & 4 \end{cases}$ Methylpropylphenol, *Thymolum*,

kommt fertig gebildet im Thymianöl (von *Thymus serpyllum*) vor. Man erhält es, indem man das Oel mit Kalilauge schüttelt und die alkalische Schicht nach dem Verdünnen mit Wasser und nach dem Filtriren mit verdünnter Schwefelsäure ansäuert. Das sich abscheidende Thymol kann durch Umkrystallisiren aus Eisessig unter Zusatz von etwas Thierkohle gereinigt werden.

Das Thymol krystallisirt in Form farbloser schiefer Prismen. Es besitzt den characteristischen Geruch des Thymianöles und bitterlichen, aromatischen Geschmack. Sein Schmelzpunkt liegt zwischen 50—51 °, der Siedepunkt zwischen 228—230 °. Die Krystalle sinken in Wasser unter, geschmolzenes Thymol dagegen

schwimmt auf Wasser. Es löst sich in weniger als dem gleichen Theile von Spiritus, Aether, Chloroform, auch in etwa 2 Th. Natronlauge; dagegen giebt es erst mit etwa 1100 Th. Wasser klare Lösung. Mit Wasserdämpfen ist es flüchtig. Das Thymol wirkt ebenfalls, aber in geringerem Maasse wie Phenol und Kreosot antiseptisch. Es findet daher bisweilen in der Chirurgie Anwendung. Vom gewöhnlichen Phenol unterscheidet es sich dadurch, dass es in wässriger Lösung mit Eisenchlorid keine Färbung, mit Brom aber nur eine milchige Trübung, keine krystallinische Fällung giebt.

Prüfung. In 4 Theilen kalter reiner Schwefelsäure löst sich Thymol zu einer gelblichen Flüssigkeit, welche beim Erhitzen schön rosenrothe Färbung annimmt. Wird diese Lösung in die zehnfache Menge Wasser eingegossen und die Schwefelsäure durch zugesetztes Bleiweiss neutralisirt, so muss das Filtrat auf Zusatz geringer Mengen Eisenchlorid violettblaue Färbung annehmen. — In der wässrigen Lösung entstehe beim Einleiten von Bromdämpfen ein weisser, aber nicht krystallinischer Niederschlag. Die wässrige Lösung reagire neutral (saure Reaction könnte von Eisessig, s. oben, herrühren), sie werde durch Eisenchlorid nicht gefärbt (Phenol) — Thymol muss, im offenen Schälchen der Wasserbadwärme ausgesetzt, vollkommen flüchtig sein.

Anwendung. Meist äusserlich als Desinficiens, zu Verbandstoffen etc., nur selten innerlich gegen abnorme Gährungen im Magen.

Zweiatomige Phenole.

Dieselben leiten sich vom Benzol dadurch ab, dass zwei H-Atome im Benzolkern durch Hydroxylgruppen —OH vertreten werden. Man erhält sie durch Schmelzen der Disulfosäuren der Kohlenwasserstoffe mit Kaliumhydroxyd. Starken Basen gegenüber (KOH, NaOH) verhalten sie sich wie zweiwerthige Säuren; ihre Salze aber werden gleichfalls schon durch Kohlensäure zerlegt.

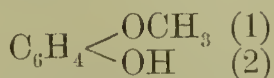
Wie bei allen Disubstitutionsproducten, werden theoretisch auch für das vom Benzol sich ableitende Bioxybenzol $C_6H_4(OH)_2$ 3 Isomere möglich sein, je nachdem die beiden Hydroxylgruppen zu einander in der Ortho-, Meta- oder Parastellung stehen.

Bioxybenzole, $C_6H_4<^{OH}_{OH}$, Brenzcatechin, Resorcin, Hydrochinon.

1) **Brenzcatechin**, $C_6H_4<^{OH\ (1)}_{OH\ (2)}$, ist in Steinkohlentheer enthalten und wurde zuerst durch Destillation von Catechu erhalten.

Es krystallisirt aus Wasser in farblosen, bei 104° schmelzenden Prismen und ist leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Wässrige Lösungen werden durch Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt.

Der Methyläther des Brenzcatechins, das Guajacol



$$C_6H_4<\begin{matrix}OCH_3 & (1)\\ OH & (2)\end{matrix}$$

bildet einen Bestandtheil des Buchenholztheerkreosotes.

Guajacol ist das Methyläther des Brenzcatechins. Formel $C_6H_4(OH)(OCH_3)$. Farblose kreosotähnlich riechende Flüssigkeit, bei 200—202° siedend. Die alkoholische Lösung giebt mit wenig Eisenchlorid blaue, mit mehr Eisenchlorid grüne Färbung. Guajacol ist im Kreosot enthalten und wird aus diesem dargestellt. An Stelle des Kreosotes gegen Tuberculose empfohlen.

2) **Resorcin**, $C_6H_4<\begin{matrix}OH & (1)\\ OH & (3)\end{matrix}$, wurde zuerst beim Schmelzen mancher Harze (z. B. Galbanum, Asa foetida) mit Aetzkali erhalten. Die Schmelze enthält Resorcinkalium; sie wird in Wasser gelöst mit Schwefelsäure angesäuert. Durch Ausschütteln mit Aether wird der Lösung das Resorcin entzogen. Dasselbe bleibt nach dem Verdampfen des Aethers zurück und wird durch Sublimation gereinigt. Gegenwärtig gewinnt man es durch Schmelzen von Meta-Benzoldisulfosäure mit Aetzkali. — Das Resorcin bildet farblose Krystalle von nur sehr schwachem Geruch. Es schmilzt bei 110° und siedet bei 271°. In Wasser, Alkohol und Aether ist es leicht löslich, nicht aber in Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Wässrige Lösungen werden durch Eisenchlorid violett gefärbt. Bromwasser fällt aus ihnen unlösliches weisses Tribromresorcin $C_6HBr_3(OH)_2$. Erwärmt man 0,05 g Resorcin mit 0,1 g Weinsäure und 10 Tropfen Schwefelsäure, so erhält man eine dunkelcarminrothe Flüssigkeit. (Identität.)

Seiner antiseptischen Eigenschaften wegen findet es in der Medicin Verwendung; vor dem Phenol hat es die Vorzüge, dass es wenig giftig und in Wasser leicht löslich ist. In der Technik dient es namentlich zur Darstellung von Farbstoffen, z. B. zur Fabrikation des Fluoresceïns, der beliebten Eosinfarben und vieler Azofarbstoffe. Vor Licht geschützt aufzubewahren.

3) **Hydrochinon**, $C_6H_4\begin{matrix}OH & (1)\\ OH & (4)\end{matrix}$, wurde zuerst durch Destillation von Chinasäure erhalten. Es entsteht ferner aus Arbutin,

einem in den Blättern von *Arbutus uva Ursi* vorkommenden Glycosid, durch Einwirkung von Fermenten oder verdünnten Säuren

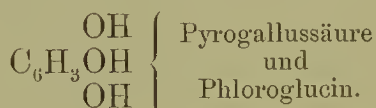


$$\underset{\text{Arbutin.}}{C_{12}H_{16}O_7} + H_2O = \underset{\text{Zucker.}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Hydrochinon.}}{C_6H_6O_2}$$

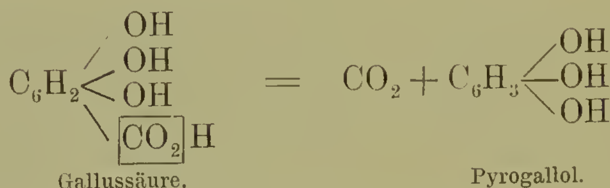
Es krystallisirt aus Wasser in farblosen rhombischen Prismen, die bei 169° schmelzen und in Alkohol und Aether leicht löslich sind. 1 Th. Hydrochinon löst sich in 20 Th. kaltem Wasser, viel leichter in heissem Wasser auf. Die wässrige Lösung wird durch Ammoniak rothbraun gefärbt. Seiner antiseptischen und antipyretischen Wirkungen wegen findet es zuweilen medicinische Verwendung.

Dreiatomige Phenole.

Dieselben entstehen aus dem Benzol durch Ersetzung dreier H-Atome im Benzolkern durch Hydroxylgruppen.



Pyrogallol, $C_6H_3(OH)_3$, Pyrogallussäure, *Acidum pyrogallicum*, entsteht beim Erhitzen der Gallussäure auf 210°. Dieselbe spaltet sich in Pyrogallol und Kohlendioxyd.



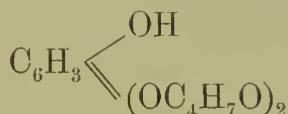
Das erhaltene Rohproduct wird durch Sublimation oder durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt. Die Pyrogallussäure bildet sehr leichte, weisse, glänzende Blättchen oder Nadeln von bitterem Geschmack, die sich in 1,7 Th. Wasser zu einer klaren farblosen, neutralen Flüssigkeit auflösen. In Alkohol und Aether sind sie gleichfalls leicht löslich, nicht aber in reinem Chloroform. Sie schmelzen bei 131° und sublimiren bei etwa 210—220° unzersetzt und ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

Chemisch characterisirt sich die Pyrogallussäure als Phenol; sie giebt mit ätzenden Alkalien Salze. Ausserdem ist sie ausgezeichnet durch ein bedeutendes Reductionsvermögen, namentlich in

alkalischer Lösung. Concentrirte Lösungen derselben in Natronlauge entziehen nicht nur der Luft allen Sauerstoff, sondern wirken auch auf eine ganze Reihe von sauerstoffhaltigen Körpern reducirend ein. Dabei wird natürlich die Pyrogallussäure selbst oxydirt, zugleich nimmt sie eine braune Färbung an. — So werden durch alkalische Pyrogallussäurelösungen Silbersalze, Goldsalze, Quecksilbersalze augenblicklich zu den betreffenden Metallen reducirt. Auf Grund dieser Eigenschaft findet die Pyrogallussäure Anwendung in der Photographie und zu Haarfärbemitteln, zum Wäschezeichnen etc. Durch Ferrosulfat werden Pyrogallussäurelösungen schwarzblau, durch Eisenchlorid roth gefärbt. —

Anwendung. Als reducirendes Mittel äusserlich namentlich bei Proriasis. Doch ist Vorsicht zu empfehlen, da auch nach äusserer Anwendung Intoxication durch Resorption erfolgen kann.

Phloroglucin ist mit Pyrogallol isomer und wurde zuerst durch Destillation einiger Harze erhalten. Der Dibutyryläther des Phloroglucins,



$$C_6H_3\left\langle\begin{matrix}OH\\(OC_4H_7O)_2\end{matrix}\right.$$

Filixsäure genannt, ist in dem Wurzelstock von *Aspidium filix mas* enthalten und der wirksame Bestandtheil des Extr. Filicis.

Alkohole und Aldehyde.

Die wahren Alkohole der aromatischen Reihe leiten sich von den aromatischen Kohlenwasserstoffen durch Eintritt von Hydroxylgruppen in Seitenketten ab. Es werden also wirkliche Alkohole nur von Kohlenwasserstoffen mit Seitenketten, d. h. von den Homologen des Benzols deriviren können.

Mit den Phenolen sind die Alkohole isomer, sie unterscheiden sich von diesen aber durch ihr verschiedenes chemisches Verhalten, nach welchem sie die grösste Uebereinstimmung mit den Alkoholen der Fettreihe zeigen. Die primären gehen bei der Oxydation in Aldehyde und Säuren, die secundären in Ketone über, die tertiären bleiben unverändert.

Allgemeine Bildungsweisen.

1) Durch Einwirkung von Kalilauge auf die in der Seitenkette chlorirten Kohlenwasserstoffe, z. B.



$$C_6H_5CH_2\boxed{Cl + K}OH = KCl + C_6H_5CH_2 . OH$$

Benzylchlorid. Benzylalkohol.

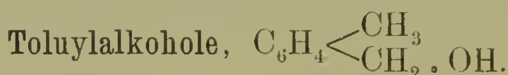
2) Durch Reduction von Aldehyden, z. B.



$$C_6H_5COH + H_2 = C_6H_5CH_2 . OH$$

Benzaldehyd. Benzylalkohol.

Benzylalkohol, $C_6H_5CH_2 . OH$ ist als Benzoësäure-Benzyläther im Peru- und Tolubalsam enthalten und wird durch Reduction des Benzaldehydes (Bittermandelöl) gewonnen. Er bildet eine farblose, bei 207° siedende, angenehm riechende Flüssigkeit. Durch Oxydation geht er in Benzaldehyd, dann in Benzoësäure über.



Toluylalkohole, $C_6H_4<^{CH_3}_{CH_2 . OH}$.

Von den drei theoretisch möglichen Isomeren ist bisher nur die Paraverbindung bekannt. Dieselbe bildet schwerlösliche Nadeln, die bei 57° schmelzen.

Cuminalkohol, $C_6H_4<^{C_3H_7}_{CH_2OH}$, wird aus dem im römischen Kümmelöl enthaltenen Cuminaldehyd durch Reduction erhalten. Angenehm riechende, bei 243° siedende Flüssigkeit.

Anisalkohol, $C_6H_4<^{OCH_3\ (1)}_{CH_2OH\ (4)}$, entsteht aus dem im Anisöl enthaltenen Anisaldehyd durch Reduction und bildet glänzende Prismen, die bei 20° schmelzen und bei 250° sieden.

Die genannten Alkohole werden bis jetzt medicinisch nicht verwendet.

Benzaldehyd, $C_6H_5 . CHO$, Bittermandelöl, wird gegenwärtig durch Erhitzen von Benzalchlorid $C_6H_5CHCl_2$ mit Wasser auf 150° gewonnen.



$$C_6H_5C\langle^{H}_{\boxed{Cl_2 + H_2}}O = 2HCl + C_6H_5{-}C\langle^{H}_{O}.$$

In reinem Zustande bildet der Benzaldehyd eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von angenehmem Bittermandelölgeruch, welche bei 180° siedet. Er löst sich in etwa 30 Th. Wasser klar auf, in Alkohol und in Aether ist er in jedem Verhältniss löslich. Durch Reduction geht er in Benzylalkohol über, durch Oxydation, welche schon durch Einwirkung des Sauerstoffes der Luft erfolgt, wird er in Benzoësäure verwandelt. Mit sauren schwefligsauren Alkalien giebt er krystallisirende Verbindungen und unterscheidet sich dadurch von dem ähnlich riechenden Nitrobenzol.

Früher wurde der Benzaldehyd (das Bittermandelöl) durch Destillation von bitteren Mandeln gewonnen; ein so erhaltenes Product ist stets blausäurehaltig und daher mehr oder weniger giftig. Durch Behandeln mit dünner Kalilauge kann ihm die Blausäure entzogen werden. Benzaldehyd an und für sich ist nicht giftig.

Aqua Amygdalarum amararum, Bittermandelwasser. Die bitteren Mandeln enthalten neben fettem Oele etwa 3% Amygdalin und ausser andern Eiweissstoffen einen eiweissartigen, „Emulsin“ genannten Körper von fermentativen Eigenschaften.

Das Amygdalin ist ein Glycosid und zerfällt bei Gegenwart von Wasser unter dem Einflusse verdünnter Säuren oder gewisser Fermente in Zucker, Blausäure und Benzaldehyd.



$$\underset{\text{Amygdalin.}}{C_{20}H_{27}NO_{11}} + 2\,H_2O = 2\,\underset{\text{Zucker.}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Blausäure.}}{CNH} + \underset{\text{Benzaldehyd.}}{C_6H_5 . COH}$$

Das Emulsin nun ist ein solches Ferment, welches die Spaltung des Amygdalins in die angeführten Körper zu bewirken im Stande ist. Bei Abwesenheit von Wasser wirken Amygdalin und Emulsin auf einander nicht ein, die Spaltung findet aber statt, wenn Wasser hinzutritt.

Darstellung. 12 Th. bitterer, von Bruchstücken freier Mandeln werden in ein gröbliches Pulver verwandelt und durch Pressen bei gewöhnlicher Temperatur vom fetten Oele so viel wie möglich befreit. Der Pressrückstand wird fein gepulvert und in einer geräumigen Destillirblase mit 20 Th. Wasser zu einem Brei sorgfältig angerührt. Man dichtet das Destillationsgefäss und überlässt das Ganze zwölf Stunden sich selbst. Während dieser Zeit hat das Emulsin Gelegenheit, auf das Amygdalin einzuwirken. Nach Verlauf von zwölf Stunden ist die Spaltung des Amygdalins sicher vollendet. Man destillirt nun am besten, indem man gespannten Wasserdampf in den in der Blase enthaltenen Brei einleitet, unter möglichst guter Kühlung (durch Eis) 9 Th. ab,

indem man das Destillat in einer Vorlage sammelt, welche 3 Th. Weingeist enthält. Man stellt hierauf den Gehalt des Destillates an Blausäure fest und verdünnt dasselbe mit einer Mischung von 1 Th. Weingeist und 3 Th. Wasser so weit, dass 1000 Th. Bittermandelwasser 1 Th. Blausäure enthalten.

Das Bittermandelwasser ist nach dem eben Gesagten eine Auflösung von Blausäure und Bittermandelöl (Benzaldehyd) in stark verdünntem Alkohol. Die Anwesenheit von Blausäure zeigt sich dadurch, dass nach Zufügung von etwas Ammoniak durch Zusatz von Salpetersäure und Silbernitrat ein Niederschlag von weissem Cyansilber AgCN entsteht, das in Ammoniak leicht löslich ist. Das Vorhandensein von Benzaldehyd erkennt man daran, dass das Bittermandelwasser auch nach dem Versetzen mit Silbernitrat im Ueberschuss seinen Bittermandelgeruch behält, denn nur die Blausäure, nicht aber der Benzaldehyd wird durch Silbernitrat gebunden. Der Blausäuregehalt des Bittermandelwassers beträgt 0,1 % HCN.

Auch andere Vegetabilien, z. B. die Blätter von *Prunus Laurocerasus,* enthalten Amygdalin und geben daher bei der Destillation Wässer analoger Zusammensetzung (*Aqua Lauro-Cerasi*).

Ueber die Gehaltsbestimmung s. Maassanalyse.

Säuren.

Die aromatischen Säuren leiten sich vom Benzol dadurch ab, dass Wasserstoffatome durch Carboxylgruppen —COOH ersetzt werden, und zwar kann die Ersetzung entweder im Kern oder in den Seitenketten stattfinden. — Je nach Anzahl der vorhandenen Carboxylgruppen sind die Säuren einbasisch, zweibasisch u. s. w.

Allgemeine Bildungsweisen.

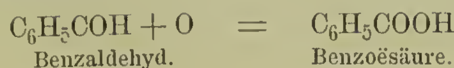
1) Durch Oxydation Seitenketten enthaltender aromat. Kohlenwasserstoffe. Dabei wird jede Seitenkette, sie sei so lang und constituirt wie sie wolle, in die Carboxylgruppe verwandelt. Es geben daher bei energischer Oxydation


$C_6H_5CH_3 = C_6H_5COOH$
Toluol. Benzoësäure.


$C_6H_4(CH_3)_2 = C_6H_4(COOH)_2$
Xylol. Phthalsäure.


$C_6H_5CH{=}CH{-}COOH = C_6H_5{-}COOH$
Zimmtsäure. Benzoësäure.

2) Durch Oxydation der aromatischen Aldehyde und Alkohole, z. B.



$$C_6H_5COH + O = C_6H_5COOH$$

Benzaldehyd. Benzoësäure.

3) Durch Verseifen der Cyanide, z. B.



$$C_6H_5CN + 2H_2O = C_6H_5COONH_4$$

Benzonitril. Benzoësaures Ammon.

Die aromatischen Säuren sind sämmtlich feste Körper. In Wasser sind sie meist schwer löslich und werden daher durch Mineralsäuren aus ihren Salzlösungen in der Regel abgeschieden.

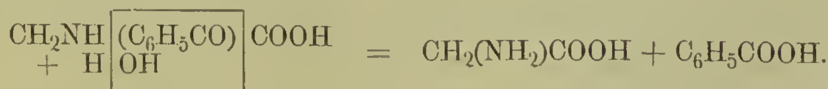
Einbasische Säuren.

Benzoësäure, C_6H_5COOH, *Acidum benzoicum*, kommt fertig gebildet in einigen Harzen, namentlich im Benzoëharz vor. Perubalsam, Tolubalsam und Ylang-Ylangöl enthalten Ester der Benzoësäure. Endlich ist ein Derivat der Benzoësäure, die Hippursäure oder das Benzoylglycocoll, im Harn der Pflanzenfresser enthalten.

Darstellung. 1) Aus Benzoëharz auf nassem Wege. Grobgepulvertes Benzoëharz wird mit einem Ueberschuss frisch bereiteter Kalkmilch einige Tage erwärmt, dann einige Zeit gekocht. Die Flüssigkeit wird noch warm filtrirt und das Filtrat, welches Calciumbenzoat enthält, mit Salzsäure versetzt, bis nichts mehr ausfällt. Die ausgeschiedene Säure wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt.

2) Aus Hippursäure. Pferdeharn wird mit Natriumcarbonat soweit neutralisirt, dass er nur ganz schwach sauer reagirt. Man dampft ihn dann auf 1/3 seines Volumens ein, fügt Salzsäure bis zur stark sauren Reaction hinzu und stellt bei Seite. Nach einigen Tagen haben sich Krystalle von Hippursäure abgeschieden. Man sammelt dieselben, löst sie in salzsäurehaltigem Wasser auf und kocht 1/4—1/2 Stunde. Nach dem Erkalten krystallisirt die Benzoësäure heraus und wird durch Umkrystallisiren gereinigt.

Von der Essigsäure CH_3COOH leitet sich die Amidoessigsäure oder das Glycocoll $CH_2(NH_2)COOH$ ab. In diesem können die Wasserstoffatome der NH_2-Gruppe durch Säurereste vertreten werden. Tritt z. B. der Rest der Benzoësäure, der Benzoylrest $C_6H_5—CO—$ für ein H-Atom ein, so erhält man das Benzoylglycocoll $CH_2NH(C_6H_5CO)COOH$ oder die Hippursäure; — durch Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt dieselbe unter Wasseraufnahme in Glycocoll und Benzoësäure.

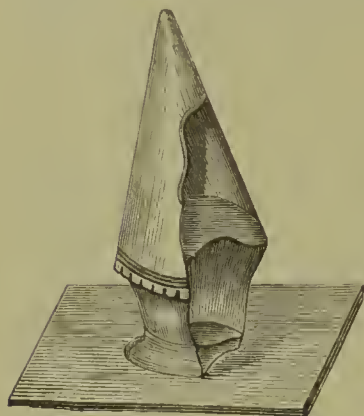


$$\begin{matrix} CH_2NH \\ + \; H \end{matrix} \boxed{\begin{matrix} (C_6H_5CO) \\ OH \end{matrix}} COOH = CH_2(NH_2)COOH + C_6H_5COOH.$$

3) Künstlich durch Oxydation von Toluol mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure; ferner durch Destillation von Phthalsäure mit Aetzkalk, wobei sich benzoësaures Calcium und kohlensaures Calcium bildet.

Die nach den angeführten Methoden gewonnene Benzoësäure kann zwar in sehr reinem Zustande erhalten werden, indessen dürfen so hergestellte Präparate medicinische Verwendung nicht finden; die von dem Arzneibuche recipirte Benzoësäure ist vielmehr lediglich durch Sublimation von Benzoëharz darzustellen. Reine Benzoësäure bildet farblose, beinahe geruchlose Krystalle, die bei 120° schmelzen. Sie destillirt bei 250°.

Fig. 23.



4) *Acidum benzoicum e resina.* Zur Darstellung mischt man gröblich gepulvertes Benzoëharz, welches von Zimmtsäure frei sein muss, mit etwa gleichen Theilen Seesand oder Infusorienerde und unterwirft das Gemisch der Sublimation. Für kleine Mengen benutzt man als Apparat einen eisernen Pillenmörser, über welchen eine Papierdüte gestülpt ist, über den Mörser hat man ausserdem ein sehr poröses Papier zu binden, um zu verhindern. dass die etwa zurückfallenden Krystalle in den Mörser gelangen. Für Gewinnung grösserer Mengen existiren besondere Apparate. — Die Sublimation nimmt man auf einem Sandbade erst bei gelinder, dann bei gesteigerter Temperatur vor. Nach dem Erkalten finden sich die Benzoësäurekrystalle an der Papierdüte hängend vor.

Die Benzoësäure des Arzneibuches ist nicht reine Benzoësäure. sondern enthält gewisse brenzliche Producte, welche ihr Geruch und Färbung verleihen. — Der hohe Preis des Benzoëharzes und der aus ihm dargestellten Benzoësäure ist Veranlassung zu mannigfachen Fälschungen. Am bequemsten ist natürlich eine Fälschung mit der billigen künstlichen Säure und, falls die Fälschung in der Weise erfolgt, dass man die künstliche Säure gleich dem zu sublimirenden Harze zusetzt, so ist sie nur schwer nachzuweisen. Es empfiehlt sich daher, den Bedarf an diesem Präparat durch eigene Zubereitung zu decken.

Die officinelle Benzoësäure bildet gelbliche oder gelbbraune Blättchen oder Nadeln von seidenartigem Glanze und zugleich benzoëartigem und empyreumatischem Geruch. Sie löst sich in 370 Th. kaltem Wasser, leichter in heissem Wasser auf. In Alkohol, Chloroform und Aether ist sie reichlich löslich, mit Wasserdämpfen ist sie flüchtig.

Die Dämpfe der Benzoësäure reizen die Schleimhäute und erregen Husten und Niesen. Im Reagenscylinder erhitzt, schmilzt die Benzoësäure zunächst zu einer gelblichen oder bräunlichen

Flüssigkeit, dann aber verflüchtigt sie sich entweder gänzlich oder mit Hinterlassung eines nur geringen kohligen Rückstandes. Der obere, kältere Theil des Glases ist mit kleinen Krystallnadeln bedeckt.

Prüfung. 50 ccm einer kalt gesättigten wässrigen Lösung, mit 1 ccm Normalkalilauge vermischt, geben auf Zusatz von einigen Tropfen Eisenchloridlösung einen schmutzigrothen, auf Zutropfen von Bleiessig einen gelben Niederschlag. (Soll beweisen, dass aus Harz sublimirte Benzoësäure vorliegt, ist aber nicht immer zutreffend.) — Tritt beim Erwärmen mit Kaliumpermanganat und Wasser Geruch nach Bittermandelöl (Benzaldehyd) auf, so ist Zimmtsäure zugegen, welche von der Verwendung von Sumatra-Benzoëharz herrührt. — 0,1 g Benzoësäure soll mit 1 ccm Ammoniakflüssigkeit eine gelbe bis bräunliche, trübe Lösung geben (reine Benzoësäure giebt farblose Lösung); wird durch Zusatz von 2 ccm verdünnter Schwefelsäure die Benzoësäure wieder ausgeschieden und die Mischung mit 5 ccm Kaliumpermanganatlösung versetzt, so muss die Flüssigkeit nach Verlauf von acht Stunden fast farblos sein. (Bezieht sich auf eine Verfälschung mit Benzoësäure anderer Provenienz. Reine Benzoësäure nämlich reducirt Kaliumpermanganat kaum, wohl aber das brenzliche Bestandtheile enthaltende Präparat des Arzneibuches.)

Als einbasische Säure liefert die Benzoësäure nur neutrale Salze.

Das benzoësaure Natrium, C_6H_5COONa, *Natrium benzoïcum*, wird durch Sättigen von Benzoësäure mit Natriumcarbonat oder -Bicarbonat erhalten. Es bildet ein trocknes weisses Pulver, das in 1,5 Th. Wasser, schwieriger in Spiritus, löslich ist.

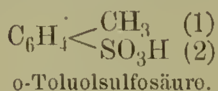
Das benzoësaure Ammon, $C_6H_5COONH_4$, entsteht durch Sättigen von Benzoësäure mit Ammoniak. Das benzoësaure Eisenoxyd, $(C_6H_5COO)_3Fe$, ist ein in Wasser unlöslicher braungelber Niederschlag; wegen seiner Löslichkeit in Leberthran dient es zur Bereitung von Eisenleberthran.

Anwendung. Benzoësäure wirkt stärker fäulnisswidrig als Carbolsäure oder Salicylsäure. Daher Aeusserlich in der Wundbehandlung wie diese. Innerlich als Expectorans. Das Natrium benzoicum wurde früher gegen Tuberculose angewendet. Die Ausscheidung der Benzoësäure erfolgt als „Hippursäure“.

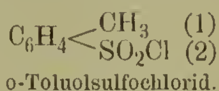
Hippursäure, Benzoylglycocoll, $CH_2NH(C_6H_5CO)CO_2H$, Benzoylamidoessigsäure, kommt im Harn der Pflanzenfresser vor und entsteht im thierischen Organismus nur durch Paarung von Benzoësäure mit Glycocoll. Künstlich kann es erhalten werden durch Einwirkung von Benzoylchlorid oder Benzoësäureanhydrid auf Glycocoll.

Rhombische Säulen, schwer löslich in kaltem Wasser; Schm.-P. 187°. Zerfällt beim Kochen mit Säuren oder Alkalien, ebenso bei der Fäulniss in Benzoësäure und Glycocoll, s. S. 499.

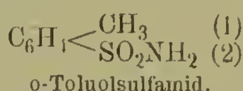
Benzoësäuresulfinid. Saccharin-Fahlberg, $C_6H_4<^{SO_2}_{CO}>NH\ {}^{(1)}_{(2)}$. Zur Gewinnung dieser Substanz stellt man Orthotoluolsulfosäure dar, verwandelt diese durch Oxydation in das Orthotoluolsulfochlorid und führt dieses durch Einwirkung von Ammoniak in Orthotoluolsulfamid über:



o-Toluolsulfosäure.

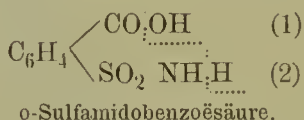


o-Toluolsulfochlorid.

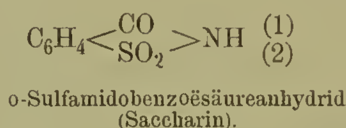


o-Toluolsulfamid.

Wird das letztere mit Kaliumpermanganat oxydirt, so entsteht o-Sulfamidobenzoësäure, welche durch Wasserabspaltung in o-Sulfamidobenzoësäureanhydrid, d. i. Saccharin, übergeht:



o-Sulfamidobenzoësäure.



o-Sulfamidobenzoësäureanhydrid (Saccharin).

Saccharin ist ein in kaltem Wasser schwer lösliches, weisses Pulver, welches etwa 300 mal süsser als Rohrzucker ist. Es wirkt schwach antiseptisch und dient als Ersatz des Zuckers für Diabetiker.

Oxysäuren.

Salicylsäure, $C_6H_4{}^{OH}_{COOH}\ {}^{(1)}_{(2)}$, Orthoxybenzoësäure, *Acidum salicylicum*, kommt als Salicylsäuremethyläther im ätherischen Oel von *Gaultheria procumbens* (Wintergreenöl) vor und wurde aus diesem früher durch Behandeln mit Kalihydrat gewonnen.



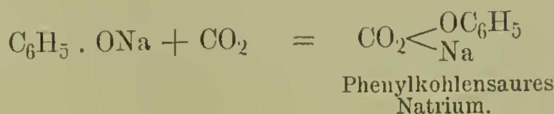
Salicylsäure — Methyläther. Methylalkohol. Salicylsaures Kalium.

Gegenwärtig wird sie fabrikmässig in grossem Massstabe aus Phenol (Carbolsäure) dargestellt.

Darstellung. Man vermischt geschmolzenes Phenol mit soviel conc. Natronlauge, als zur Bildung von Phenolnatrium C_6H_5ONa erforderlich ist, und dampft die Lösung zur Trockne. Das resultirende staubig-pulverige Phenolnatrium wird in einer metallenen Retorte auf 100° erhitzt und nun einem Strome trockner Kohlensäure ausgesetzt. Die Temperatur wird sehr allmählig

gesteigert. Bei 180° beginnt Phenol überzugehen. Man lässt sie nun rasch bis 220° steigen und erhält sie zuletzt auf 250°, bis Phenol nicht mehr überdestillirt. Es ist jetzt Natriumsalicylat entstanden. Der Vorgang ist folgender:

Aus Phenolnatrium und Kohlensäure entsteht zunächst Phenylkohlensaures Natrium



$$C_6H_5 . ONa + CO_2 = CO_2<^{OC_6H_5}_{Na}$$

Phenylkohlensaures Natrium.

Beim raschen Erhitzen lagert sich das Phenylkohlensaure Natrium zu Salicylsaurem Natrium um.



$$CO_2<^{OC_6H_5}_{Na} = C_6H_4<^{COONa}_{OH}$$

Natriumsalicylat.

Das gebildete Natriumsalicylat wird in Wasser gelöst, aus der Lösung wird die in Wasser schwer lösliche Salicylsäure durch Salzsäure gefällt und durch Umkrystallisiren aus Wasser, oder durch Dialyse gereinigt. Letzteres Verfahren liefert das reinste, im Handel als *Acidum salicylicum dialysatum* vorkommende Product.

Wesentlich ist, dass zur Darstellung Natriumhydrat benutzt wird; bei Anwendung von Kaliumhydrat resultirt nicht Orthoxybenzoësäure oder Salicylsäure, sondern die von dieser verschiedene Paraoxybenzoësäure.

Die Salicylsäure bildet weisse, leichte, nadelförmige Krystalle oder ein weisses krystallinisches Pulver. Sie besitzt adstringirenden süsssäuerlichen Geschmack und löst sich in 500—600 Th. Wasser mittlerer Temperatur auf. Viel leichter löst sie sich in heissem Wasser und heissem Chloroform, am leichtesten in Spiritus und Aether. Sie schmilzt bei etwa 157° und kann bei weiterem vorsichtigen Erhitzen ohne Zersetzung verflüchtigt werden. Beim schnellen Erhitzen spaltet sie sich in Phenol und Kohlensäure.



$$C_6H_4<^{OH}_{\boxed{COO}H} = CO_2 + C_6H_5 . OH.$$

Ihre wässrige Lösung giebt auf Zusatz von Eisenchlorid eine lange Zeit beständige violette Färbung; in grosser Verdünnung erscheint dieselbe mehr violettröthlich. Da die Salicylsäure sehr zur Zersetzung in Phenol neigt, auch eine Verunreinigung mit diesem durch ihre Darstellung möglich ist, so erscheint es geboten, mit Sorgfalt auf dieses zu fahnden, um so mehr, als Salicylsäure ein sehr mildes, Phenol aber ein sehr stark wirkendes Mittel ist. Ein Gehalt an Phenol verräth sich übrigens meist schon durch den characteristischen Geruch und durch eine röthliche Färbung des Präparates.

Prüfung. In dem 6fachen Gewicht reiner conc. Schwefelsäure soll sich die Salicylsäure in der Kälte ohne Färbung auflösen (Verunreinigungen würden bräunliche Färbung veranlassen). — Wird die Salicylsäure in einem Ueberschuss von Natriumcarbonatlösung gelöst und die filtrirte Lösung mit Aether ausgeschüttelt, so darf derselbe beim Verdampfen keinen nach Carbolsäure riechenden Rückstand hinterlassen (Phenol, da dieses nur mit ätzenden, nicht aber mit kohlensauren Alkalien Salze bildet). — Die alkoholische Lösung der Salicylsäure soll beim freiwilligen Verdunsten vollkommen weisse Krystalle hinterlassen. (Eine Färbung, namentlich der Ränder, würde auf Verunreinigungen deuten.) — Die in 10 Th. Weingeist gelöste Salicylsäure soll nach dem Ansäuern mit nur wenig Salpetersäure durch einige Tropfen Silbernitratlösung nicht verändert werden (Chlor würde weisse Trübung verursachen).

Die Salicylsäure ist eine einbasische Säure, denn sie enthält nur eine Carboxylgruppe. Ihre Salze, „Salicylate" genannt, entstehen dadurch, dass das H-Atom der Carboxylgruppe durch Metalle ersetzt wird. Unter Umständen kann aber auch noch das H-Atom der OH-Gruppe durch Metall vertreten werden, wie z. B. das Dinatriumsalicylat $C_6H_4<^{ONa}_{COONa}$ zeigt, indessen sind die so zusammengesetzten Salze nicht sehr beständig. Medicinisch das wichtigste ist das Natriumsalz.

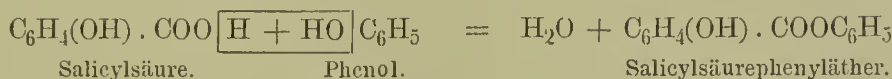
Natriumsalicylat, $C_6H_4(OH) . COONa + \frac{1}{2} H_2O$, *Natrium salicylicum.* Darstellung. 100 Th. Salicylsäure werden in etwa 300 Th. 50procentigem Alkohol gelöst und hierauf nach und nach mit 60—61 Th. Natriumbicarbonat versetzt. Die erhaltene Lösung wird filtrirt und möglichst rasch zur Trockne gebracht.

Das Natriumsalicylat bildet weisse, glänzende, krystallinische Schüppchen, die sich in 0,9 Th. Wasser und 6 Th. Weingeist lösen. Die conc. wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid rothbraun gefärbt; Salzsäure scheidet aus ihr weisse, in Aether leicht lösliche Krystalle von Salicylsäure aus. Die verdünnte Lösung (1 : 1000) wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. — Beim Erhitzen hinterlässt das Salz einen kohligen Rückstand, der auf Zusatz von Säuren aufbraust (kohlensaures Natrium) und die nicht leuchtende Flamme gelb färbt (Natriumflamme).

Prüfung. Die conc. wässrige Lösung reagire schwach sauer; sie sei farblos und röthe sich beim kurzen Beiseitestellen nur ganz schwach. (Unterschied von Dinatriumsalicylat.) — Von conc. reiner Schwefelsäure werde das trockne Salz ohne Aufbrausen (Natriumcarbonat) und ohne Färbung

(organische Verunreinigungen, z. B. Zucker) gelöst. — Die 5proc. wässrige Lösung werde weder durch Baryumnitrat (Schwefelsäure), noch, nach Zufügung von Salpetersäure und nach dem Auflösen der dadurch abgeschiedenen Krystalle in Weingeist, durch Silbernitrat getrübt (Chlor).

Salol, Salicylsäurephenylester, $C_6H_4(OH) . CO_2C_6H_5$, entsteht aus Salicylsäure und Phenol unter dem Einflusse wasserentziehender Agentien (Kaliumbisulfat, Phosphorpentachlorid u. s. w.).



$$\underset{\text{Salicylsäure.}}{C_6H_4(OH) . COO}\boxed{H + HO}\underset{\text{Phenol.}}{C_6H_5} = H_2O + \underset{\text{Salicylsäurephenyläther.}}{C_6H_4(OH) . COOC_6H_5}$$

Weisses, krystallinisches Pulver, Schmelzp. 42°, fast unlöslich in Wasser, löslich in 10 Th. Weingeist oder 0,3 Th. Aether auch in Chloroform. Die weingeistige Lösung giebt mit verdünnter Eisenchloridflüssigkeit violette Färbung. Salol, mit 50 Th. Wasser geschüttelt, gebe ein Filtrat, welches weder durch Eisenchlorid (Salicylsäure = violette Färbung) noch durch Baryumnitrat (weisser N. = Schwefelsäure) noch durch Silbernitrat (weisser N. = Chlor) verändert werden darf.

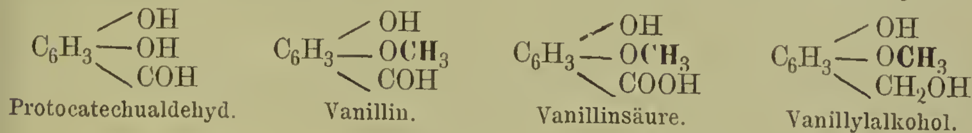
Anwendung. Die freie Salicylsäure wirkt gährungs- und fäulnisswidrig, wird daher in der Wundbehandlung benutzt. In Substanz oder conc. Lösung wirkt sie ätzend. Das Natriumsalicylat wirkt nicht gährungs- und fäulnisswidrig, dagegen antipyretisch und als Specificum bei Gelenksrheumatismus, Salol wirkt ähnlich wie das Natriumsalicylat; im Darme wird es in Phenol und Salicylsäure gespalten.



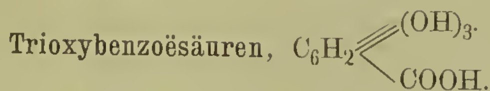
Bioxybenzoësäure, $C_6H_3 \begin{cases} (OH)_2 \\ COOH \end{cases}$, Protocatechusäure, entsteht durch Schmelzen vieler Harze, z. B. Benzoë, Myrrha, Asa foetida mit Kalihydrat.



Der dieser Säure entsprechende Protocatechualdehyd, $C_6H_3 \begin{cases} (OH)_2 \\ COH \end{cases}$, steht in engster Beziehung zum Vanillin. Letzteres bildet den aromatischen Bestandtheil der Vanille und wurde künstlich zuerst aus dem im Cambialsaft aller Coniferen enthaltenen Glycosid Coniferin dargestellt. Seiner chemischen Zusammensetzung nach ist es ein Methyläther des Protocatechualdehydes.



$C_6H_3 \begin{cases} OH \\ OH \\ COH \end{cases}$ Protocatechualdehyd. $C_6H_3 \begin{cases} OH \\ OCH_3 \\ COH \end{cases}$ Vanillin. $C_6H_3 \begin{cases} OH \\ OCH_3 \\ COOH \end{cases}$ Vanillinsäure. $C_6H_3 \begin{cases} OH \\ OCH_3 \\ CH_2OH \end{cases}$ Vanillylalkohol.



Trioxybenzoësäuren, $C_6H_2 \begin{cases} (OH)_3. \\ COOH. \end{cases}$

Die wichtigste der theoretisch möglichen Säuren dieser Zusammensetzung ist die Gallussäure.

Gallussäure, *Acidum gallicum*, ist im freien Zustande in den Galläpfeln, im Thee, in den Divi-Divischoten (Früchten von *Caesal-*

pinia coriaria), in der Granatwurzel und in anderen Pflanzen enthalten, ferner kommt sie mit Zucker verbunden als Glycosid in verschiedenen Gerbsäuren (siehe diese) vor. Man erhält sie aus Galläpfelpulver, indem man dieses mit Wasser einige Wochen lang stehen lässt, bis sich Schimmelbildung zeigt, wobei die gewöhnliche Gerbsäure (Tannin) unter Wasseraufnahme in Gallussäure übergeht; dieselbe Reaction findet in kürzerer Zeit beim Kochen von Tannin mit verdünnten Säuren statt. Die Gallussäure krystallisirt mit 1 Mol. H_2O in dünnen seidenglänzenden Nadeln; sie löst sich in 100 Th. kaltem oder 3 Th. siedendem Wasser, auch in Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. Ihre wässrigen Lösungen färben sich mit Eisenchlorid tiefblau. Wegen ihrer Eigenschaft, Gold- und Silbersalze zu reduciren, hat sie Anwendung in der Photographie zum Hervorrufen der Bilder gefunden. Sie schmilzt bei 240°, bei weiterem Erhitzen spaltet sie sich in Kohlensäure und Pyrogallol (Pyrogallussäure)



$$C_6H_2\begin{cases}OH\\OH\\OH\\\boxed{COO}H\end{cases} = CO_2 + C_6H_3\begin{cases}OH\\OH\\OH.\end{cases}$$

Pyrogallol.

Sie wirkt adstringirend, fällt aber Alkaloïde, sowie Lösungen von Eiweiss und Leim nicht.

Anwendung. Aeusserlich als Adstringens, innerlich an Stelle der Gerbsäure. Nur selten benutzt!

Gerbsäuren.

Unter Gerbsäuren oder Gerbstoffen versteht man eine Reihe in verschiedenen Vegetabilien vorkommender Körper, welche mehr oder weniger zusammenziehend (adstringirend) schmecken, und die Eigenschaft besitzen, Eiweissstoffe und Leimsubstanzen zu fällen und mit dem Gewebe der thierischen Haut unlösliche Verbindungen einzugehen (d. i. diese zu gerben).

Je nach der Färbung, welche sie mit Eisensalzen geben, unterscheidet man sie in Eisen blauschwarz- oder grünfällende Gerbstoffe. Je nachdem sie die Eigenschaft besitzen, mit der thierischen Haut unlösliche Verbindungen einzugehen oder nicht, characterisirt man sie als zum Gerben geeignete oder physiologische und

zum Gerben nicht geeignete oder pathologische Gerbstoffe; die letzteren sind für die Teehnik der Lederbereitung zwar nieht brauchbar, aber als Arzneisubstanzen verwendbar. Physiologiseher Gerbstoff ist enthalten in der Rinde der Eichen, Fiehten, Weiden, Buchen, in der Valonia, den Divi-Diviseboten, den Myrobalanen und im Sumach. Pathologiseher Gerbstoff findet sieh in versehiedenen Galläpfeln und in den Knobbern.

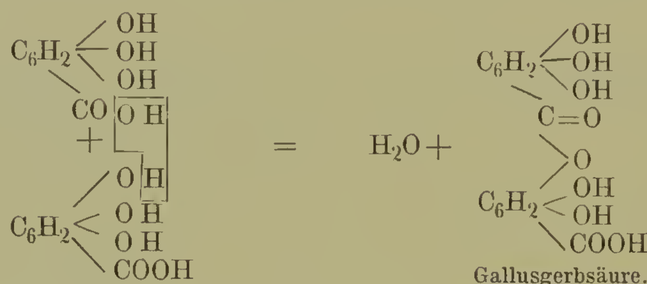
Ihrer chemischen Zusammensetzung nach sind die Gerbstoffe meist Glyeoside der Gallussäure, d. h. ätherartige Verbindungen derselben mit Zueker; sie spalten sieh daher beim Koehen mit verdünnten Säuren in Gallussäure und Zucker. — Die gewöhnliehe Gerbsäure oder das Tannin ist jedoeh kein Glyeosid, sondern ein extramolekulares Anhydrid der Gallussäure.

Gallusgerbsäure, $C_{14}H_{10}O_9$, gewöhnliehe Gerbsäure, Digallussäure, *Acidum tannicum,* findet sich in grosser Menge in den Galläpfeln. Letztere sind pathologische Coneretionen, welehe auf Blättern von Eiehen dureh den Stieh der Gallwespe *Cynips Gallae tinctoriae* entstanden sind. Am reiehsten an Gerbsäure sind die aus dem Orient stammenden Galläpfel. Für die beste Sorte gelten die aus Aleppo, ihnen fast gleiehwerthig sind die chinesisehen.

Zur Gewinnung der Gerbsäure werden die zerkleinerten Galläpfel mit Aether extrahirt. Dem ätherischen Extract entzieht man die Gerbsäure durch Schütteln mit Wasser (wobei Fett und Farbstoffe in dem Aether gelöst bleiben), verdampft die wässrige Lösung zur Trockne und zerreibt den Rückstand.

Im Handel kommt die Gerbsäure entweder als weissliches Pulver oder in Form glänzender krystallinischer Sehüppchen (*Acid. tannic. levissimum*) vor. Sie löst sieh in gleiehen Theilen Wasser oder 2 Th. Weingeist klar auf. Die Lösungen besitzen einen eigenthümliehen loheartigen, aber nicht ätherischen Geruch; sie reagiren sauer und sehmeeken adstringirend. Sie löst sieh ferner klar in 2—3 Th. Glyeerin auf; in absolutem Aether dagegen ist sie unlöslich. Aus ihrer 20proeentigen Lösung wird sie sowohl dureh eone. Sehwefelsäure als aueh dureh Kochsalz gefällt. Beide Substanzen wirken Wasser entziehend; man könnte diesen Vorgang mit dem Aussalzen der Seifen und Farbstoffe vergleiehen. Mit Eisenchlorid geben Gerbsäurelösungen einen blausehwarzen Niederschlag von Ferritannat, welcher durch eoneentrirte Schwefelsäure unter Entfärbung gelöst wird. Mit Bleisalzen entsteht unlösliehes

Bleitannat (*Plumb. tannic.*), überhaupt sind die Salze der Gerbsäure mit Schwermetallen durch Schwerlöslichkeit characterisirt. Unlösliche Verbindungen giebt die Gerbsäure ferner mit Blut und Eiweiss — daher ihre Anwendung zum Stillen von Blutungen — ferner mit Leim und fast allen Alkaloïden. Aus dem letzteren Grunde ist sie ein werthvolles Arzneimittel, das bei allen Vergiftungen mit Pflanzengiften in erster Linie gereicht wird. Auf der Bildung unlöslicher Verbindungen der Gerbsäure mit der thierischen Haut beruht der Gerbeprocess. — Chemisch ist sie aufzufassen als extramolekulares Anhydrid der Gallussäure. Zwei Moleküle Gallussäure — daher ihr Name Digallussäure — vereinigen sich unter Abspaltung von 1 Mol. H_2O zur Gallusgerbsäure.



Gallusgerbsäure.

Durch Wasseraufnahme — z. B. beim Kochen mit verdünnten Säuren — geht die Gerbsäure wieder in Gallussäure über.

Prüfung. Eine wässrige Gerbsäurelösung (1 = 6) gebe mit dem gleichen Volumen Weingeist gemischt eine klare Flüssigkeit (Trübung könnte Dextrin) andeuten, ein Raumtheil der entstandenen weingeistigen Flüssigkeit werde auch durch Zusatz eines gleichen Vol. Aether nicht getrübt (Zucker). — 1,0 g Gerbsäure gebe beim Veraschen keinen wägbaren Rückstand (mineralische Verfälschungen).

Anwendung. In Substanz oder conc. Lösung als blutstillendes Mittel, verdünnt als Adstringens. Innerlich als Adstringens, bei Vergiftungen mit Alkaloïden und Metallsalzen. Ausscheidung als Gallussäure.

Von anderen in Pflanzen gefundenen Gerbsäuren seien nachstehende erwähnt. Sie sind jedoch sämmtlich noch wenig untersucht.

Kinogerbsäure im Kino enthalten. Die Lösung wird durch Eisenoxydsalze grün gefärbt.

Catechugerbsäure ist im Catechu (von Areca Catechu) enthalten. Die Lösung wird durch Eisenoxydsalze grün gefärbt.

Kaffeegerbsäure ist in den Kaffeebohnen enthalten. Ihre Lösungen werden durch Eisenoxydsalze grün gefärbt.

Eichengerbsäure in der Eichenrinde enthalten. Eisenchlorid färbt die Lösung dunkelblau.

Chinagerbsäure kommt an die Chinaalkaloïde gebunden in den Chinarinden vor. Ihre Lösungen werden durch Eisenoxydsalze grün gefärbt.

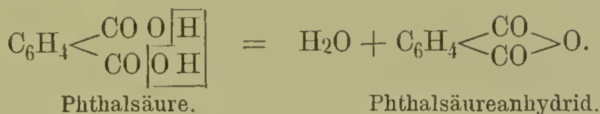
Die zuletzt aufgeführten Gerbsäuren finden zwar nicht in reinem Zustande medicinische Verwendung, sind aber wichtige Bestandtheile von Arzneistoffen, z. B. Kino, Catechu, Kaffee, Eichenrinde, Chinarinde.

Zweibasische Säuren.

Dieselben leiten sich vom Benzol und dessen Homologen dadurch ab, dass zwei Wasserstoffatome durch Carboxylgruppen vertreten sind.

Phthalsäuren, $C_6H_4<^{COOH}_{COOH}$. Von den drei theoretisch möglichen Phthalsäuren ist namentlich die Orthophthalsäure wichtig.

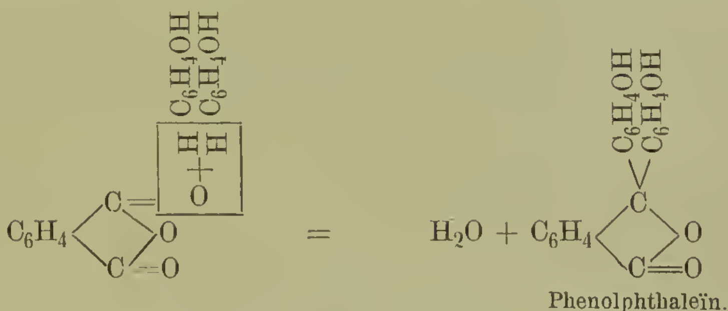
Orthophthalsäure, $C_6H_4<^{COOH\ (1)}_{COOH\ (2)}$, entsteht durch Oxydation des Naphthalins (s. dieses). Sie krystallisirt aus Wasser in farblosen Prismen, welche bei 185° schmelzen. Beim höheren Erhitzen zerfällt sie in Wasser und Phthalsäureanhydrid.



Phthalsäure. Phthalsäureanhydrid.

Durch Erhitzen von phthalsaurem Calcium entsteht benzoësaures Calcium.

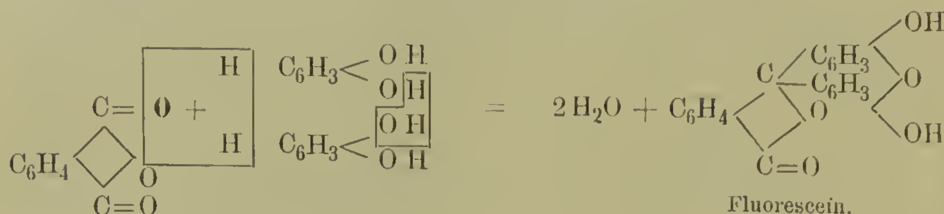
Von besonderer Wichtigkeit ist in neuerer Zeit das Phthalsäureanhydrid für die Farbtechnik geworden, als Ausgangsmaterial für eine Reihe schöner Farbstoffe. Schmilzt man z. B. Phthalsäureanhydrid mit Phenolen und wasserentziehenden Mitteln (Chlorzink) zusammen, so tritt ein O-Atom der Phthalsäure mit zwei H-Atomen aus zwei Phenolmolekülen unter Wasserbildung aus und man erhält ein „Phthaleïn" genanntes Derivat, im vorliegenden Falle das „Phenolphthaleïn" $C_{20}H_{14}O_4$.



Phenolphthaleïn.

Das Phenolphthaleïn ist ein farbloser Körper, der alle Eigenschaften eines Phenols besitzt. Mit Alkalien giebt es Salze, welche schön violett gefärbt sind. Durch Säuren wird aus den gefärbten Lösungen wieder das farblose Phenolphthaleïn abgeschieden. Auf diesem Umstande beruht die Verwendung dieses Präparates als Indicator für die Acidimetrie.

Resorcinphthaleïn, Fluoresceïn, $C_{20}H_{12}O_5$, entsteht auf analoge Weise durch Zusammenschmelzen von Phthalsäureanhydrid mit Resorcin.

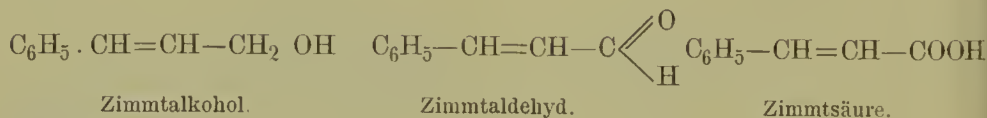


Das Fluoresceïn zeichnet sich durch eine prachtvolle grüne Fluorescenz seiner alkalischen Lösungen aus, die noch in ungeheurer Verdünnung bemerkbar ist.

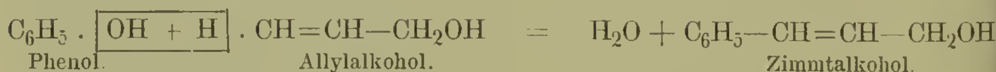
Lässt man auf in Eisessig gelöstes Fluoresceïn freies Brom einwirken, so werden vier H-Atome durch vier Brom-Atome ersetzt, man erhält das Tetrabromfluoresceïn $C_{20}H_8(Br_4)O_5$. Das Kaliumsalz dieses Körpers von der Formel $C_{20}H_6K_2(Br_4)O_5$ ist der unter dem Namen Eosin bekannte, prachtvoll rothfärbende Farbstoff.

Ungesättigte Verbindungen.

Sie entstehen dadurch, dass in das Benzol ungesättigte Seitenketten eintreten.



Zimmtalkohol, Cinnamylalkohol, ist als Phenylderivat des Allylalkoholes aufzufassen.



Kommt als Styracin (Zimmtsäure-Cinnamyläther) im Styrax vor und wird aus diesem durch Verseifen mit Kalihydrat gewonnen. Er bildet seidenartig glänzende Nadeln, die bei 33° schmelzen und hyacinthenartig riechen.

Zimmtaldehyd bildet den Hauptbestandtheil des Ol. Cinnamomi und Ol. Cassiae Cinnamomi. Er besitzt den würzigen Geruch des Zimmtöles und bildet eine farblose Flüssigkeit, die specifisch schwerer als Wasser ist. Durch Oxydation geht er in Zimmtsäure über.

Zimmtsäure, Phenylacrylsäure, kommt im Peru- und Tolubalsam, im Styrax und einigen Benzoësorten vor. Sie entsteht ferner durch Oxydation des Zimmtalkoholes oder des Zimmtaldehydes und wird neuerdings auch synthetisch dargestellt. Sie krystallisirt aus Wasser in farblosen und geruchlosen Nadeln, die bei 133° schmelzen und bei 290° unzersetzt destilliren.

Zimmtsaures Natrium, *Natrium cinnamylicum*, $C_6H_5 . CH = CH . CO_2Na$, hat die Eigenschaft Coffeïn aufzulösen und findet deshalb als *Coffeinum-Natrium cinnamylicum* medicinische Anwendung.

Die Orthonitrozimmtsäure dient zur Darstellung des künstlichen Indigos.

Isomer mit der Zimmtsäure ist die mit dem Atropin in Zusammenhang stehende Atropasäure $C_9H_8O_2$, welcher die Formel $CH_2=C(C_6H_5)-COOH$ zukommt.

Indigogruppe.

Von den zur Indigogruppe gehörenden Körpern sollen ausser dem Indigo hier noch besprochen werden Isatin, Indol, Indoxyl und Scatol, weil diese Verbindungen als Producte des thierischen Stoffwechsels in physiologischer Hinsicht grosses Interesse bieten.

Indigo, *Indicum*. Dieser ausgezeichnete Farbstoff kommt in verschiedenen, in Ostindien und Afrika wachsenden *Indigofera*arten in Form eines Glycosides — des Indicans — vor. Die Gewinnung des Farbstoffes geschieht in der Weise, dass die Blätter und Zweige der *Indigofera*arten, gequetscht und mit Wasser übergossen, einige Tage stehen gelassen werden. Es tritt nun eine Art Gährung ein, durch welche das Indican in Zucker und Indigoweiss gespalten wird. Das letztere oxydirt sich in Berührung mit der Luft zu Indigoblau, welches durch Schlämmen und Absetzen gesammelt wird.

Der im Handel vorkommende Indigo ist ein Gemenge mehrerer Körper, von denen jedoch hier nur das Indigoblau von der Zusammensetzung C_8H_5NO in Betracht gezogen werden kann. In den Handel gelangt er meist in derben Massen von dunkelblauer Farbe mit röthlichem kupferartigem Schimmer. Der Bruch ist muschelig. — Seine Anwendung verdankt der Indigo der Schönheit und der Echtheit seiner Farbe. Nur wenige chemische Agentien greifen ihn an, bezw. lösen ihn auf. So löst er sich z. B. in starker Natronlauge, auch in sehr conc. Schwefelsäure. Beim Auflösen in dem letzteren Medium entsteht Indigoschwefelsäure; das Kaliumsalz derselben führt im Handel den Namen *Indigokarmin*. Das Färben mit Indigo geschieht meist durch die „Küpe“. In alkalischer Lösung wird nämlich das Indigoblau durch Reductionsmittel (Traubenzucker, Ferrosulfat u. a.) zu farblosem Indigoweiss reducirt, welches schon durch den Sauerstoff der Luft wieder zu Indigoblau oxydirt wird. Zum Ausfärben erwärmt man gepulverten Indigo mit Wasser, ätzenden Alkalien (Kalihydrat, Kalkhydrat) und Traubenzucker oder Ferrosulfat bis zum Verschwinden der blauen Farbe. Durch die so erhaltene „Küpe“ zieht man die zu färbenden Gewebe und setzt sie sodann der Luft aus. Das gebildete Indigoweiss wird durch den Sauerstoff auf der Faser zu Indigoblau oxydirt, welches der Faser sehr fest anhaftet, und mit Berücksichtigung seiner anderen werthvollen Eigenschaften somit sehr echt ist. — In neuerer Zeit ist das Indigoblau künstlich auf verschiedenen Wegen, z. B. durch Erwärmen von Orthonitrobenzaldehyd und Aceton mit Natronlauge erhalten worden.

Isatin, $C_8H_5NO_2$, unterscheidet sich in einer Formel vom Indigo nur durch das Plus eines O-Atomes. Es entsteht auch bei der Oxydation des Indigo mit Salpetersäure und krystallisirt aus Wasser in glänzenden, gelbrothen Blättchen. Umgekehrt ist es auch gelungen, aus dem Isatin wieder Indigoblau zu gewinnen.

Indol, C_8H_7N, ist durch Reduction von Indigoblau erhalten worden. Dieser Körper bildet sich auch im thierischen Organismus durch Einwirkung

des Pankreassaftes auf Eiweissstoffe als Product der Darmverdauung. Durch den Harn erfolgt seine Abscheidung in Form indoxylschwefelsaurer Salze, aus denen durch Oxydation an der Luft Indigoblau sich bildet. Namentlich bei gewissen Krankheiten des Darmes ist die Menge des aus dem Harn sich abscheidenden Indigoblaues besonders gross.

Indoxylschwefelsäure, Harnindican, $C_8H_6N{-}SO_4H$, kommt als Kaliumsalz in kleinen Mengen in jedem normalen Harn (indigobildende Substanz), reichlicher bei pathologischen Zuständen des Darmes, z. B. Darmverschluss, vor. Durch Oxydation der Indoxylschwefelsäure entsteht Indigo. Hierauf beruht der Jaffe'sche Nachweis von Indoxylschwefelsäure im Harn: Versetzt man indicanhaltigen Harn mit starker Salzsäure und einigen Tropfen unterchlorigsaurem Natrium, so scheidet sich Indigo aus, welches durch Chloroform ausgeschüttelt werden kann. Man beachte, dass das „Harnindican" kein Glucosid ist.

Scatol, Methylindol, C_9H_9N, kann man ebenfalls durch Reduction von Indigo erhalten. Im thierischen Organismus wird es gleichfalls durch die Pankreasverdauung aus Eiweiss gebildet und wird durch die Fäces abgeschieden. Es krystallisirt in weissen Blättchen, welche einen fäcalen Geruch besitzen. Im Harne ist es als Scatoxylschwefelsäure gefunden worden, welche ebenfalls zur Bildung von Indigoblau Veranlassung giebt.

Naphthalingruppe.

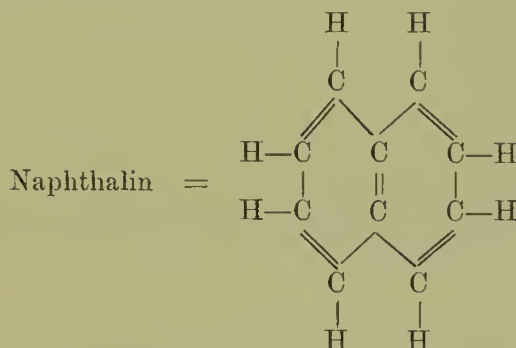
Naphthalin, $C_{10}H_8$.

Aus den zwischen 180 und 250° übergehenden Antheilen des Steinkohlentheeres, aus dem Schweröl, scheidet sich nach dem Erkalten ein fester Kohlenwasserstoff, das Naphthalin, aus. Um dasselbe zu reinigen, wird es zunächst von dem anhaftenden Oel durch Pressen befreit und hierauf der Sublimation unterworfen. Man erhält es so in grossen, weissen, glänzenden Blättchen, welche bei 80° schmelzen, bei 218° sieden und einen eigenthümlichen, durchdringenden Theergeruch besitzen. — Das Naphthalin verdampft übrigens schon bei gewöhnlicher Temperatur; es ist z. B. stets im Leuchtgas enthalten, krystallinische Abscheidungen von Naphthalin in den Gasröhren geben namentlich in der kalten Jahreszeit häufig zu Verstopfungen Veranlassung. Die Dämpfe des Naphthalins verbrennen mit leuchtender, russender Flamme.

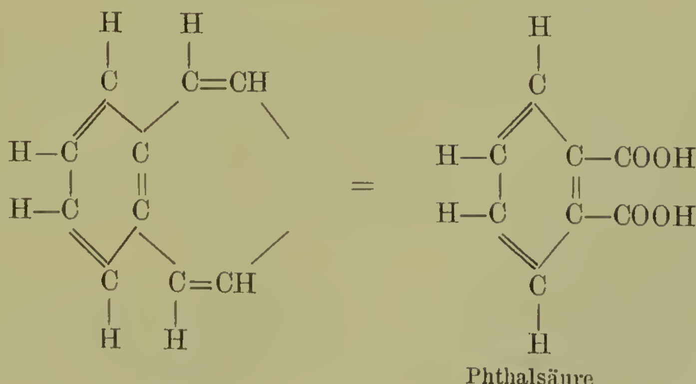
Für die Prüfung auf Reinheit ist wichtig, dass Naphthalin sich beim Schütteln mit conc. Schwefelsäure selbst bei Wasserbadwärme gar nicht oder höchstens blass röthlich färbe. Auch muss

es während der Aufbewahrung, selbst unter der Einwirkung directen Lichtes ungefärbt bleiben (nicht näher bekannte aus dem Theer stammende Verunreinigungen).

Früher war das Naphthalin ein lästiges Nebenproduct der Theerdestillation. In neuerer Zeit jedoch findet es täglich steigende Verwerthung. So wird es seines durchdringenden Geruches wegen als Schutz gegen niedere Thiere (Insecten) für Sammlungen etc. benutzt. Bei der Wundbehandlung wird es als werthvolles Antisepticum gerühmt. — Ferner wird es in den sog. Albo-Carbonlampen zur Erhöhung der Leuchtkraft des Gases verwendet. In diesen strömt das Gas durch geschmolzenes Naphthalin, beladet sich mit diesem kohlenstoffreichen Körper und verbrennt dann mit schön weissem Lichte. — Endlich dient es in grossem Maassstabe zur Fabrikation der Naphthalinderivate und einiger Farbstoffe. In chemischer Hinsicht gleicht es dem Benzol ungemein. Es liefert völlig analoge Derivate wie dieses und kann selbst von diesem abgeleitet werden. Ueber seine Constitution machen wir uns die Vorstellung, dass zwei Benzolkerne sich zu Naphthalin in nachstehender Weise verbunden haben:

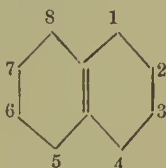


Bei der Oxydation entsteht aus dem Naphthalin Phthalsäure, indem nämlich einer der beiden Benzolkerne gesprengt wird und die nun vorhandenen Seitenketten in Carboxylgruppen verwandelt werden

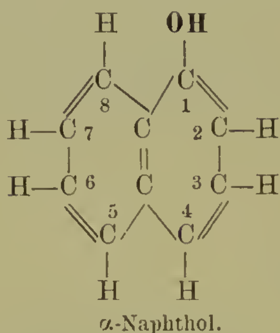


Phthalsäure.

Auch bei den Derivaten des Naphthalins sind Isomerien möglich. Es sind nämlich die entstehenden Producte von einander verschieden, je nachdem ein eintretender Rest näher oder entfernter der Bindungsstelle der beiden Benzolkerne eintritt. Bezeichnen wir die bei der Substituirung in Frage kommenden Kohlenstoffatome mit Ziffern, so ergiebt sich



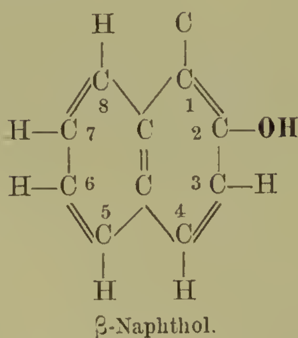
dass die Stellungen 1, 4, 5 und 8 unter einander identisch sind, denn sie sind in gleicher Weise um die Bindungsstelle der beiden Benzolkerne gruppirt. Durch Substituirung der an diesen Kohlenstoffatomen stehenden H-Atome entstehen die α-Derivate, z. B.



α-Naphthol.

Die OH-Gruppe könnte ebenso gut an C_4, C_5 oder C_8 stehen.

Wird dagegen die Substitution an den mit 2, 3, 6 oder 7 bezeichneten Kohlenstoffatomen vorgenommen, so entstehen die β-Derivate, z. B.



β-Naphthol.

Mit Stellung 2 sind identisch 3, 6 und 7.

Naphthole, $C_{10}H_7.OH$.

Sie entsprechen dem vom Benzol sich ableitenden Phenol $C_6H_5.OH$ und werden technisch durch Schmelzen der Naphthalin-

sulfosäuren mit Kalihydrat gewonnen. Die α-Naphthalinsulfosäure liefert dabei α-Naphthol, die β-Naphthalinsulfosäure β-Naphthol.

α-Naphthol krystallisirt in phenolartig riechenden, seidenartig glänzenden Nadeln, die bei 94° schmelzen; der Siedepunkt liegt bei 280°. In heissem Wasser ist α-Naphthol ziemlich löslich, leicht löslich in Alkohol und in Aether. Medicinische Verwendung hat es bisher nicht gefunden; es ist giftiger als β-Naphthol.

Naphtholum, β-Naphthol, Beta-Naphthol, krystallisirt in glänzenden, weissen Blättchen, die bei 122° schmelzen und sich leicht in Alkohol und Aether, schwer aber in heissem Wasser lösen. Der Siedepunkt liegt bei 285 bis 286°. Es giebt mit 1000 Th. kaltem oder 75 Th. siedendem Wasser Lösungen, welche gegen Lackmuspapier sich neutral verhalten. In Weingeist, Aether, Chloroform, sowie Kali- oder Natronlauge ist es leicht löslich, in Petroläther schwerer löslich.

Die wässrige Lösung des β-Naphthols zeigt auf Zusatz von Ammoniakflüssigkeit violette Fluorescenz, auf Zusatz von Chlorwasser eine weisse Trübung, welche durch überschüssiges Ammoniak verschwindet. Die so erzielte Lösung nimmt eine grüne, später braune Färbung an (Identitätsreaction, welche auf Oxydation des Naphthols durch Chlorwasser beruht). — Eisenchloridlösung färbt die wässrige Lösung des β-Naphthols grünlich; nach einiger Zeit erfolgt Abscheidung weisser Flocken (Identität). — Nimmt durch Einwirkung des Lichtes Färbung an.

Prüfung. Es löse sich in 50 Th. Ammoniakflüssigkeit ohne Rückstand (Naphthalin würde ungelöst bleiben) zu einer nur blass gelb gefärbten Flüssigkeit (deutliche Färbung würde mangelhafte Reinigung anzeigen). — Die heiss gesättigte wässrige Lösung werde durch Eisenchloridlösung nicht violett gefärbt (Violettfärbung würde Gehalt an α-Naphthol anzeigen). — Es verflüchtige sich beim Erhitzen ohne Rückstand (anorganische Verunreinigungen).

Aufbewahrung. Vor Licht geschützt, weil das Präparat durch Einwirkung des Lichtes Färbung annimmt.

Seiner antiseptischen Eigenschaften wegen wird β-Naphthol medicinisch, namentlich bei Hautkrankheiten verwendet. Es ist stets β-Naphthol zu dispensiren, wenn schlechthin Naphthol verordnet ist.

Salicylsäure-β-Naphthyläther $C_6H_4(OH)CO_2 . C_{10}H_7$ wird unter dem Namen *Betolum* medicinisch verwendet. Dasselbe wirkt dem Salol ähnlich.

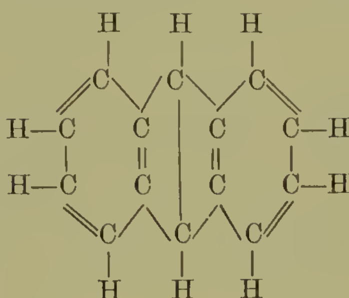
Nitro-Derivate werden durch directe Einwirkung von Salpetersäure auf Naphthalin, die Amido-Derivate aus diesen durch Reduction erhalten.

Anthracengruppe.

Anthracen, $C_{14}H_{10}$.

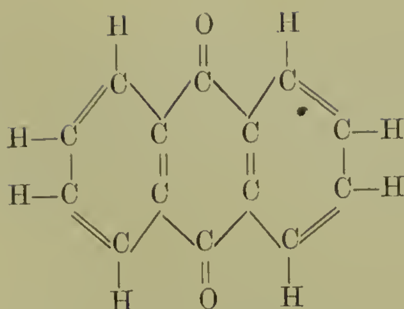
Aus dem Grünöl des Steinkohlentheeres scheidet sich ein fester Kohlenwasserstoff, das Anthracen, aus. Dasselbe wird zunächst durch Pressen oder Centrifugiren vom anhaftenden Oel befreit, hierauf aus Benzol umkrystallisirt, nochmals gepresst oder centrifugirt und schliesslich der Sublimation unterworfen. In reinem Zustande krystallisirt es in kleinen farblosen Tafeln, welche schön blaue Fluorescenz zeigen und bei 213° schmelzen. Der Siedepunkt liegt oberhalb 360°. In Wasser ist es nahezu unlöslich, in Alkohol und Aether schwer löslich, leicht löslich in Benzol oder Petroleumäther. Der Umstand, dass das Anthracen das Ausgangsmaterial für Darstellung des künstlichen Alizarins bildet, hat es zu einem der wichtigsten Handelsartikel des chemischen Marktes gemacht.

Ueber die Constitution des Anthracens machen wir uns die Vorstellung, dass drei Benzolkerne sich in nachstehender Weise zu Anthracen verbunden haben



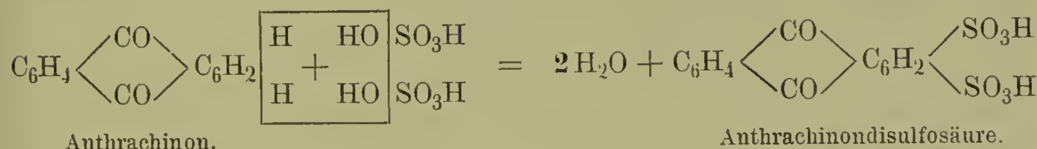
Unterwerfen wir das Anthracen der Einwirkung starker Oxydationsmittel, z. B. $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$, so wird es zu Anthrachinon oxydirt.

Anthrachinon, $C_{14}H_8O_2$, entsteht durch Oxydation von Anthracen mittels Chromsäure oder Salpetersäure. Seine Constitution haben wir uns in nachstehender Weise zu denken:

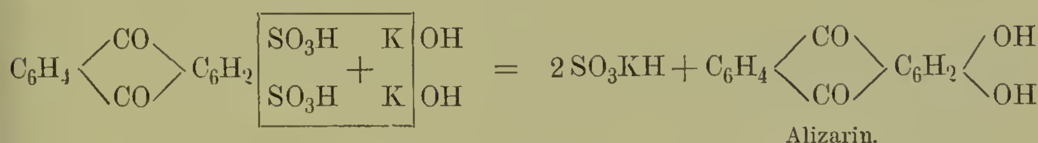


Dieser Körper krystallisirt in grossen gelben Nadeln, welche bei 277° schmelzen und in heissem Benzol oder Petroleumäther löslich sind.

Alizarin, $C_{14}H_6(OH)_2O_2$, Bioxyanthrachinon. Lässt man auf Anthrachinon conc. Schwefelsäure einwirken, so bildet sich unter gewissen Bedingungen Anthrachinondisulfosäure.



Wird diese Anthrachinondisulfosäure mit Kalihydrat geschmolzen, so werden nach der bei den Phenolen angegebenen Reaction die Sulfogruppen gegen Hydroxylgruppen ausgetauscht und man erhält Bioxyanthrachinon oder Alizarin.



Alizarin ist in Form eines Glycosides — der Ruberythrinsäure — in der Krappwurzel (von *Rubia tinctorum*) enthalten, welche früher ausschliesslich sämmtliches zum Färben verwendete Alizarin lieferte. In neuerer Zeit hat das künstliche, auf dem angedeuteten Wege erhaltene Alizarin das aus der Krappwurzel gewonnene vollkommen verdrängt; die Hauptmengen werden von deutschen Fabriken hergestellt, z. B. von den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld.

Das Alizarin krystallisirt aus Alkohol mit 3 Mol. H_2O, durch Sublimation wird es in goldgelben, bei 277° schmelzenden Nadeln erhalten. Seinen chemischen Eigenschaften nach ist es ein zweiatomiges Phenol. In Wasser ist es unlöslich, in ätzenden Alkalien dagegen löst es sich mit veilchenblauer Farbe und wird aus dieser Lösung durch Säuren wieder in gelben Flocken gefällt.

Trotzdem es in ausgedehntem Maassstabe zum Färben benutzt wird, ist es selbst doch kein eigentlicher Farbstoff, da es ursprünglich sich weder mit thierischer noch mit pflanzlicher Faser verbindet. Dagegen hat es die Eigenschaft, mit gewissen Metalloxyden schön gefärbte, unlösliche Verbindungen einzugehen, „sog. Krapplacke"; z. B. mit Aluminiumsalzen roth gefärbte, mit Eisensalzen braune bis schwarze, mit Zinnsalzen violette u. s. w. Das Färben mit Alizarin geschieht nun in der Weise, dass die zu färbenden Gewebe mit Beizen, welche die betreffenden Metallsalze enthalten, getränkt und dann in einem Bade von feinvertheiltem Alizarin erhitzt werden, worauf sich auf den gebeizten Stellen die entsprechenden gefärbten, unlöslichen Farblacke bilden. Bei der Zeugdruckerei werden nach einander die Stoffe mit verschiedenen Beizen bedruckt und die Farben dann durch einmaliges Kochen im Alizarinbade hergestellt. Die schönste Alizarinfarbe ist das Türkisch-Roth, welches durch Beizen der Gewebe mit Thonerdesalzen erhalten wird.

Methylalizarin, $C_{15}H_{10}O_4$, Chrysophansäure, ist in der Rhabarberwurzel, deren gelbe Farbe sie bedingt, in geringen Mengen auch in den Sennesblättern enthalten. Man gewinnt sie durch Extraction der Rhabarberwurzel mit heissem Benzol in Form goldglänzender, bei 192° schmelzender Blättchen. Ein Reductionsproduct der Chrysophansäure, das Chrysarobin $C_{30}H_{26}O_7$, ist in der gleichnamigen Droge (Chrysarobinum) enthalten.

Chrysarobinum[1]), Goa-Pulver, ist ein gelbes krystallinisches Pulver, welches durch Reinigung einer in den Höhlungen der Stämme von *Andira Araroba* ausgeschiedenen Masse erhalten wird. — Es löst sich nur sehr wenig in Wasser, die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. In heissem Benzol, Alkohol, Chloroform und Eisessig ist es löslich.

Mit Aetzammoniak geschüttelt nimmt das Chrysarobin innerhalb 24 Stunden karmoisinrothe Färbung an, indem es durch den Sauerstoff der Luft zu Chrysophansäure oxydirt wird. — Streut man 0,001 Chrysarobin auf 1 Tropfen rauchender Salpetersäure und breitet die rothe Lösung in dünner Schicht aus, so wird sie nach dem Betupfen mit Ammoniak violett. — In conc. Schwefelsäure muss es sich mit gelblich rother Farbe, in 150 Th. siedendem Alkohol ohne erheblichen Rückstand lösen; beim Verbrennen darf es keinen Rückstand hinterlassen.

Bestandtheile sind: Chrysarobin $C_{30}H_{26}O_7$, Zucker, Harz, Gummi, Faserstoff.

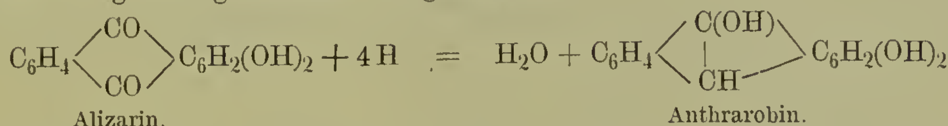
---

[1]) Die als *Chrysarobinum* aufgeführte Droge des Arzneibuches enthält allerdings die als „Chrysarobin" hier besprochene chemische Verbindung $C_{30}H_{26}O_7$, ist aber mit dieser nicht identisch.

Wenn zu äusserlichem Gebrauche *Acidum chrysophanicum* verschrieben ist, so wird *Chrysarobinum* dispensirt.

Anwendung. Chrysarobin wird äusserlich als Specificum bei Psoriasis und Herpes tonsurans angewendet. Es reizt die Schleimhäute heftig, wirkt auch innerlich stark reizend. Man schütze besonders die Augen vor diesem Präparate.

Anthrarobinum, Anthrarobin wird durch Reduction von käuflichem Alizarin erhalten. Man löst käufliches Alizarin in Ammoniak und erwärmt diese Lösung mit Zinkstaub bis zum Uebergang der violetten Färbung in Gelb und filtrirt darauf in salzsäurehaltiges Wasser. Der entstandene hellgelbe Niederschlag wird gewaschen und getrocknet.



$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_2(OH)_2 + 4H = H_2O + C_6H_4<\begin{matrix}C(OH)\\|\\CH\end{matrix}>C_6H_2(OH)_2$$

Alizarin. Anthrarobin.

Gelbes Pulver; löst sich in Alkalien mit braungelber Farbe. Die alkalischen Lösungen absorbiren sehr leicht Sauerstoff: es wird Alizarin zurückgebildet und die Farbe der Lösung geht in Violett über.

Wirkung. Anthrarobin wirkt ähnlich wie Chrysarobin, aber nicht so stark reizend wie dieses.

Terpene, Campher, ätherische Oele, Harze, Balsame.

Terpene.

Viele, dem Pflanzenreiche entstammende ätherische Oele und Harze enthalten flüssige Kohlenwasserstoffe, welchen fast durchweg die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ zukommt. In ihrem chemischen Verhalten ähneln sich die einzelnen Glieder ausserordentlich, sie characterisiren sich jedoch unter einander durch eine Reihe physikalischer Unterschiede, z. B. durch ihr verschiedenes Verhalten polarisirtem Licht gegenüber (einige sind inactiv, andere drehen die Ebene des polarisirten Lichtes nach links, andere nach rechts). Nach ihrem Hauptrepräsentanten, dem Terpentinöl, werden diese flüssigen Kohlenwasserstoffe Terpene genannt.

Der Siedepunkt der einzelnen Glieder liegt zwischen 150 und 250°, gegen polarisirtes Licht verhalten sie sich verschieden, durch wiederholte Destillation mit conc. Schwefelsäure aber können sie sämmtlich in eine und dieselbe optisch inactive Modification — in das bei 156° siedende Tereben — übergeführt werden. Bezüglich ihrer chemischen Constitution ist als sicher anzunehmen, dass sie sämmtlich zum Cymol $C_{10}H_{14}$ (Methylpropylbenzol) in engster

Beziehung stehen. Sie können in dieses durch Entziehung von 2 H-Atomen umgewandelt werden.

Terpentinöl, $C_{10}H_{16}$, *Oleum Terebinthinae*. Den Stämmen der meisten Coniferen, namentlich *Pinus Pinaster*, *Pinus australis* und *Pinus Taeda*, entfliesst entweder freiwillig oder nach absichtlich erzeugten Verletzungen ein Terpentin (*Terebinthina*) genannter Harzsaft. Durch Destillation desselben mit Wasser oder gespannten Wasserdämpfen erhält man ein Terpentinöl genanntes Oel, im Rückstand bleiben Körper mit sauren Eigenschaften, welche man mit dem Namen Harz bezeichnet. Je nach seiner Abstammung besitzt das Terpentinöl verschiedene abweichende Eigenschaften. Die besten Handelssorten sind das französische und amerikanische Terpentinöl. Dieselben sind farblos, von nicht unangenehmem Geruch, ihr spec. Gewicht liegt zwischen 0,855 und 0,865. Das sog. deutsche Terpentinöl ist gelblich gefärbt, besitzt kienigen Geruch und höheres spec. Gewicht. Die verschiedenen Sorten zeigen auch gegenüber polarisirtem Lichte abweichendes Verhalten.

Frisch destillirt ist das Terpentinöl dünnflüssig und von neutraler Reaction. Beim längeren Aufbewahren aber wird es unter Aufnahme von Sauerstoff dickflüssig — es verharzt — und zeigt dann saure Reaction. Zur Darstellung von gereinigtem Terpentinöl wird 1 Th. Terpentinöl mit 6 Th. Kalkwasser geschüttelt (um die Säure zu binden) und dann rectificirt. — Beim Stehen von Terpentinöl mit wenig Wasser bildet sich zuweilen ein krystallinischer, Terpinhydrat genannter Körper $C_{10}H_{16}+3H_2O$. — Durch Einleiten von Salzsäure in Terpentinöl entsteht eine Verbindung $C_{10}H_{16}\cdot HCl$, welcher man ihres campherähnlichen Geruches und ihrer sonstigen Eigenschaften wegen den Namen künstlicher Campher gegeben hat. Durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Terpentinöl entsteht optisch inactives *Tereben*.

Technisch findet das Terpentinöl ausgedehnte Verwendung. Man benutzt es seines grossen Lösungsvermögens wegen zur Fabrikation von Lacken und Firnissen, zum Entfernen von Flecken aus Stoffen u. s. w.

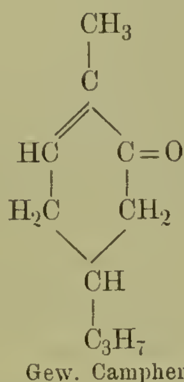
Anwendung. Sehr vielfach äusserlich als reizendes und ableitendes Mittel. Innerlich zur Beschränkung der Secretion bei Blasenkatarrhen, Tripper. Verharztes Terpentinöl gilt als Antidot bei Phosphorvergiftung. Nach dem Genuss von Terpentinöl oder dem Aufathmen von dessen Dämpfen nimmt der Urin deutlichen Veilchengeruch an.

Andere Terpene sollen weiter unten bei dem Abschnitt über ätherische Oele besprochen werden.

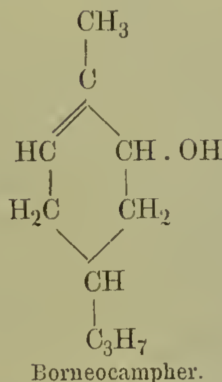
Campherarten.

Unter Camphern versteht man Sauerstoff enthaltende Producte des Pflanzenreiches von eigenthümlichem, aromatischem Geruch, welche entweder bei der Destillation gewisser Pflanzen direct gewonnen oder aus ätherischen Oelen durch gewisse Operationen, z. B. Abkühlung, fractionirte Destillation, abgeschieden werden.

In chemischer Beziehung stehen sie den Terpenen sehr nahe, sehr wahrscheinlich entstehen sie sogar aus diesen; ihre Constitution noch nicht völlig aufgeklärt, doch ist die der wichtigsten Campherarten wahrscheinlich folgende:



Gew. Campher.



Borneocampher.

Japancampher, $C_{10}H_{16}O$, gewöhnlicher Campher, *Camphora,* ist in allen Theilen des in Japan und China einheimischen Campherbaumes *Cinnamomum Camphora* enthalten. Zur Gewinnung werden die klein gehackten Zweige und Aeste einer mehr oder weniger primitiven Destillation mit Wasser unterworfen. Mit den Wasserdämpfen zugleich verflüchtigt sich der Campher und kann nach dem Erstarren gesammelt werden. Dieses Product gelangt als „Rohcampher“ in den Handel. In Europa wird es, mit Thon und Kalk gemischt — um die brenzlichen Producte zurückzuhalten —, einer vorsichtigen Sublimation aus dem Sandbade unterworfen; das raffinirte Product in Form der bekannten Campherbrode ist die als Camphora raffinata oder schlechthin Camphora viel gebrauchte Droge.

Der Campher bildet weisse krystallinische Massen von eigenthümlichem Geruch und brennendem bitteren Geschmack. Er ist in Wasser so gut wie unlöslich, in Spiritus, Aether, Chloroform, fetten und ätherischen Oelen dagegen löst er sich leicht und reichlich. — Beim Reiben oder Stossen ballt er sich zusammen; das Pulvern gelingt nur, wenn man ihn mit leicht flüchtigen Lösungsmitteln, z. B. Spiritus, Aether, Choroform befeuchtet in einer Reibschale sanft reibt. Durch Wärmezufuhr verflüchtigt er sich vollständig, entzündet brennt er mit röthlicher, russender Flamme.

Durch Einwirkung von Brom auf Campher entsteht der schön krystallisirende Monobromcampher $C_{10}H_{15}BrO$, der unter dem Namen *Camphora monobromata* bisweilen verordnet wird. — Durch Jod wird der Campher in Carvacrol umgewandelt.

Abgesehen von seiner medicinischen Verwendung wird er wegen seines starken Geruches benutzt, um niedere Thiere (Insecten) aus Sammlungen etc. fernzuhalten. Die Aufbewahrung geschieht am besten in Blechgefässen, welche man an einen kühlen Ort stellt. — Mit Schiessbaumwolle zusammen verarbeitet bildet er das sog. *Celluloïd.*

Anwendung. Aeusserlich als die Haut reizendes Mittel, ferner als Antisepticum bei schlecht eiternden Wunden. Innerlich als erregendes Mittel, auch subcutan.

Borneocampher, $C_{10}H_{18}O$, wird aus einem, auf Borneo und Sumatra wachsenden Baum (*Dryobalanops Camphora*) gewonnen und ist dem gewöhnlichen Campher sehr ähnlich, doch steht er vielmal höher im Preise als dieser.

Er dient im Orient besonders zu religiösen Ceremonien, kommt überhaupt kaum nach Europa.

Menthacampher, $C_{10}H_{20}O$, *Menthol*, ist im ätherischen Pfefferminzöl (von *Mentha piperita*) enthalten und scheidet sich beim Abkühlen desselben krystallinisch ab. Durch Abpressen und Sublimiren wird er rein erhalten. Der Menthacampher besitzt würzigen, pfefferminzartigen Geruch und erzeugt, auf die Haut gestrichen, gelindes Brennen und zugleich das Gefühl von Kälte. Schmelzp. 43°, Siedep. 212°.

Bringt man Menthol in eine Mischung von 1 ccm Essigsäure mit 3 Tropfen Schwefelsäure und 1 Tropfen Salpetersäure, so darf eine Färbung nicht entstehen, andernfalls ist Thymol zugegen.

Anwendung. Aeusserlich als reizendes und anästhesirendes Mittel (Migraine-Stifte!); innerlich namentlich gegen Tuberculose empfohlen.

Aetherische Oele.

Die Gerüche der Pflanzen werden in den meisten Fällen bedingt durch in ihnen enthaltene, fertig gebildete Substanzen, welche, wenn sie flüssig ätherische Oele, wenn sie mehr fester Beschaffenheit sind, dagegen Campher oder Stearoptene genannt werden. In einigen Fällen liefern an und für sich geruchlose Pflanzentheile beim Destilliren mit Wasser dennoch riechende Substanzen; dieselben sind dann im Pflanzenorganismus nicht in fertigem Zustande vorhanden gewesen, sondern erst durch den Einfluss anderer Körper entstanden. Derartige Verhältnisse finden statt bei der Bildung des ätherischen Bittermandelöles aus dem Amygdalin der bitteren Mandeln, ferner bei der Gewinnung des Senföles aus dem myronsauren Kalium des schwarzen Senfsamens.

Betrachten wir die einzelnen Pflanzenabtheilungen in Bezug auf die Production von ätherischen Oelen, so finden wir, dass von Cryptogamen abstammende überhaupt noch nicht bekannt sind. Unter den Phanerogamen giebt es dagegen Familien, welche die Erzeugung ätherischer Oele geradezu als Specialität betreiben. Hierhin gehören z. B. die Coniferen, Umbelliferen, Labiaten, Rutaceen, Aurantiaceen u. s. w.

Die Gewinnung der ätherischen Oele basirt im Allgemeinen darauf, dass dieselben, trotzdem der Siedepunkt aller zu ihnen ge-

hörigen Glieder beträchtlich über 100° liegt, sämmtlich mit Wasserdämpfen flüchtig sind. Sie werden daher in der Weise gewonnen, dass man die betreffenden, ölhaltigen Pflanzenorgane mit Wasser destillirt. Das übergegangene aromatische Wasser wird, nachdem es vom ausgeschiedenen Oele befreit ist, in die Blase zurückgegeben und dient zur Destillation einer neuen Menge desselben Vegetabiliums. Die Trennung des Oeles geschieht am besten durch die Florentiner Flasche. Dieselbe ist eine gewöhnliche Flasche, welche etwa 1—2 cm über dem Boden ein gebogenes Rohr trägt. Man füllt die Florentiner Flasche beim Gebrauche mit destillirtem Wasser W, und benutzt sie bei der Destillation als Vorlage. Das specifisch leichtere ätherische Oel sammelt sich bei Oe, das ölärmere Wasser fliesst durch die Mündung des Rohres Ro ab. — Nur bei den Früchten der Citrusarten zieht es die Praxis vor, das ätherische Oel durch gelindes Pressen zu gewinnen, weil durch Destillation die Feinheit des Aromas dieser Oele ungemein beeinträchtigt wird.

Fig. 24.



Allgemeine Eigenschaften. Die ätherischen Oele besitzen den Geruch derjenigen Pflanzentheile, aus denen sie gewonnen wurden. Mit Ausnahme des Rosenöls sind sie sämmtlich flüssig. Einige von ihnen sind farblos, viele characteristisch gefärbt. Die grüne Farbe einiger durch Pressen gewonnener Oele (z. B. Ol. Bergamottae) rührt von einem Chlorophyllgehalt her. — Sie sind durchweg leicht flüchtig, verursachen im Gegensatze zu den fetten Oelen keinen Fettfleck. Das spec. Gewicht der meisten ist niedriger als das des Wassers; spec. schwerer als Wasser sind von den bekannteren Nelkenöl, Zimmtöl, Senföl, Bittermandelöl.

Gegen das polarisirte Licht verhalten sie sich verschieden; einige sind inactiv, andere bewirken Drehung der Polarisationsebene nach rechts oder links. — In Wasser sind sie meist nur wenig löslich, dagegen lösen sie sich leicht auf in absol. Alkohol, Aether, Chloroform und in fetten Oelen. Unter dem Einflusse des Lichtes namentlich absorbiren sie durchweg Sauerstoff aus der Luft, sie werden dabei dickflüssig, verharzen und nehmen

Terpentinölgeruch an. Sie sind daher sämmtlich vor Licht und Luft geschützt aufzubewahren.

Zusammensetzung. Die ätherischen Oele sind keine einheitlichen Körper, sie bestehen in den meisten Fällen aus verschiedenen Substanzen — in vielen Fällen ist über ihre Zusammensetzung nur wenig bekannt. Einige von ihnen sind oder enthalten Aldehyde, z. B. Bittermandelöl (Benzaldehyd), Zimmtöl (Zimmtaldehyd); das römische Kümmelöl enthält Cuminaldehyd. Andere bestehen aus Phenolen, z. B. enthält das Thymianöl als Hauptbestandtheil Thymol. Noch andere enthalten Aetherarten, das Gaultheriaöl z. B. Salicylsäure-Methyläther. Cyanderivate sind die ätherischen Oele des Löffelkrautes und des Senfsamens.

Im Allgemeinen aber sind namentlich zwei Arten von Körpern in den ätherischen Oelen und zwar in wechselnden Verhältnissen enthalten; nämlich flüssige Kohlenwasserstoffe oder Terpene (Eläoptene) meist von der Formel $C_{10}H_{16}$ und sauerstoffhaltige, campherartige Körper, welche Camphene oder Stearoptene genannt werden und meist die Formel $C_{10}H_{18}O$ besitzen. Die Terpene sind unter allen Umständen flüssig; die Stearoptene sind häufig fest und können dann durch Abkühlung der ätherischen Oele krystallinisch abgeschieden werden, doch giebt es auch flüssige Stearoptene, z. B. Cineol aus Oleum Cinae.

Die Terpene und Stearoptene führen, je nachdem sie von verschiedenen Pflanzen abstammen, in der Praxis häufig verschiedene Namen, es ist jedoch erwiesen, dass unter den früher benützten Namen (Carven, Citren u. s. w.) sich häufig identische Substanzen verbargen[1]).

Verfälschungen sind bei dem hohen Preise der ätherischen Oele nicht selten. Sie werden vorgenommen mit Alkohol, fetten Oelen, minderwerthigen ätherischen Oelen (Terpentinöl); die schwefelhaltigen Oele wie Senföl werden wohl auch mit Schwefelkohlenstoff verschnitten. Alkohol wird nachgewiesen durch das spec. Gewicht, durch fractionirte Destillation und Nachweis des Alkohols im Filtrat durch die Jodoform-Reaction. Auch mischen sich so gefälschte Oele nicht klar mit fetten Oelen. — Fette

---

[1]) Von Wallach werden folgende 8 Hauptgruppen von Terpenen unterschieden: 1) Pinen-, 2) Camphen-, 3) Terpinolen-, 4) Silvestren-, 5) Terpinen-, 6) Phellandren-, 7) Limonen-, 8) Dipentengruppe. Allen zu diesen Gruppen gehörigen Terpenen kommt die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ zu.

Oele erkennt man daran, dass sie auf Papier einen bleibenden Fettfleck verursachen; auch mischen sich so verschnittene Oele, ausgenommen wenn sie Ricinusöl enthalten, nicht klar mit 90procentigem Alkohol. — Zusatz minderwerthiger Oele lässt sich nur schwer, am besten durch den Geruch oder durch das veränderte Drehungsvermögen nachweisen.

Alte Oele sind dickflüssig, besitzen terpentinartigen Geruch, saure Reaction (ist aber kein absolutes Criterium für schlechte Waare, da auch viele gute Oele sauer reagiren); so veränderte Oele sind gleichfalls zu beanstanden.

Die Reinheit des Geruches und Geschmackes aller ätherischen Oele wird am zweckmässigsten in der Weise geprüft, dass man eine geringe Menge derselben mit Zuckerpulver innig verreibt.

Der erhaltene „Oelzucker“ wird in einer grösseren Menge Wasser gelöst und diese Lösung der Prüfung durch Nase und Zunge unterworfen.

Eine eigentliche Heilwirkung ist nur für wenige ätherische Oele, namentlich in den geringen Mengen, in welchen sie angewendet werden, erwiesen. Die Mehrzahl dient als Geschmackscorrigens und als Aromaticum.

Oleum Anisi (von *Pimpinella Anisum*) ist bei niederer Temperatur fest und schmilzt oberhalb 15° zu einer stark lichtbrechenden Flüssigkeit, spec. Gewicht 0,980—0,990. Die alkoholische Lösung sei klar und indifferent gegen Lackmus. Durch Eisenchlorid werde sie nicht gefärbt. Es enthält etwa 90% festes Anethol $C_{10}H_{12}O$, welchem der Anisgeruch eigen ist, ferner ein Terpen der Formel $C_{10}H_{16}$ (saure Reaction könnte von Verfälschung durch phenolartige Körper herrühren). Soll expectorirend wirken.

Oleum Aurantii florum (von *Citrus vulgaris*) nimmt mit gesättigter Natriumbisulfitlösung geschüttelt purpurrothe Farbe an. Es enthält etwa 1% eines Aurade genannten festen Körpers, der Hauptbestandtheil sind Terpene der Formel $C_{10}H_{16}$. Als Geschmackscorrigens; nicht officinell!

Oleum Cajeputi (von *Melaleuca Leucadendron*). Die grüne Farbe der Handelswaare rührt von geringem Kupfergehalt her. Wird 1 Th. Jod mit 5 Th. Cajeputöl bei 50° zusammengerieben, so gesteht nach dem Erkalten das Gemisch zu einem Krystallbrei. Enthält ein flüssiges Stearopten Cajeputol $C_{10}H_{18}O$, welches identisch mit Cineol und Eucalyptol ist; ausserdem ein Cajeputen genanntes Terpen $C_{10}H_{16}$.

Wirkt äusserlich reizend; ist beliebtes Volksmittel gegen Zahnschmerz bei cariösen Zähnen.

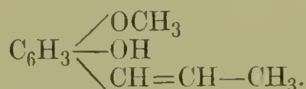
Oleum Calami (von *Acorus Calamus*) ist ein gelbbraunes Oel von bitterem Geschmack. In gleichem Volumen Alkohol gelöst, nimmt es auf Zusatz eines

Tropfens Eisenchloridlösung eine braunrothe Färbung an. Besteht wesentlich aus einem Terpen $C_{10}H_{16}$. Die sauerstoffhaltigen Bestandtheile sind nicht näher bekannt. Aeusserlich als Zusatz zu aromatischen Bädern; innerlich als Stomachicum.

Oleum Carvi (von *Carum Carvi*) besteht aus den gegen 224° siedenden Antheilen des Kümmelöles. Spec. Gewicht sei 0,960. Ein niedrigeres spec. Gewicht würde vermuthen lassen, dass dem Oel absichtlich ein Theil des Carvols entzogen wurde. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid entweder nicht verändert oder nur schwach röthlich bis violett gefärbt. Wird eine Mischung von 10 Th. Kümmelöl, 8 Th. Alkohol und 1 Th. Salmiakgeist mit Schwefelwasserstoff gesättigt, so erstarrt sie zu einem weissen Krystallmagma von Carvolhydrosulfid $(C_{10}H_{14}O)_2.H_2S$. — Es enthält etwa 70% flüssiges Carvol $C_{10}H_{14}O$ und etwa 30% eines Carven genannten Terpens $C_{10}H_{16}$. Nur dem Carvol kommen riechende Eigenschaften zu, das Carven ist geruchlos. — Als Carminaticum und Stomachicum benutzt.

Oleum Caryophillorum (aus den Gewürznelken) besitzt gelbliche bis bräunliche Farbe. Das spec. Gewicht sei mindestens 1,06. Es verändert den Lackmusfarbstoff nicht. — Eine Lösung von 2 Tropfen Nelkenöl in 4,0 Spiritus soll auf Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid eine grüne Färbung annehmen. — Mit Nelkenöl geschütteltes heisses Wasser darf keine saure Reaction zeigen (altes Nelkenöl), und wenn es nach dem Erkalten ganz klar filtrirt wurde, durch Zusatz eines Tropfens Eisenchloridlösung nicht blau gefärbt werden (Phenol), auf Zusatz von Kalkwasser aber muss es gelb werden. — In dem gleichen oder einem grösseren Volumen Spiritus muss es sich klar lösen (fette Oele).

Das Nelkenöl enthält neben einem Terpen der Formel $C_{15}H_{24}$ als Hauptbestandtheil einen phenolartigen Körper, das Eugenol



Nelkenöl wirkt antiseptisch, auf der Haut erzeugt es Brennen. Hauptanwendung äusserlich zu Mundwässern, Zahnpulvern, gegen Zahnschmerz bei cariösen Zähnen.

Oleum Cinnamomi (von *Cinnamomum Cassia*), ein gelbes oder gelbbraunes Oel von 1,055—1,065 spec. Gewicht. Werden 4 Tropfen Zimmtöl ohne Erwärmung mit 4 Tropfen rauchender Salpetersäure gemischt, so bilden sich Krystalle von Zimmtsäure. — Eine Lösung von 1 Tropfen Zimmtöl in 10 ccm Spiritus darf sich auf Zusatz eines Tropfens Eisenchloridlösung nur braun, nicht aber grün oder blau färben (Nelkenöl). — Das Zimmtöl besteht hauptsächlich aus Zimmtaldehyd $C_6H_5—CH=CH—COH$ und geht daher durch rauchende Salpetersäure in Zimmtsäure über. — Als Geschmackscorrigens angewendet.

Oleum Citri (von *Citrus Limonum*) durch Pressen der frischen Citronenschalen gewonnen. Ein gelbliches Oel, welches leicht Bodensätze bildet. Verfälschung mit Spiritus ist durch fractionirte Destillation nachzuweisen. Verfälschungen mit Apfelsinenöl (Ol. Portugallo) sind nur durch feine Nasen zu constatiren. Es enthält Kohlenwasserstoffe der Formel $C_{10}H_{16}$. Als Träger

des Geruches gilt das Citral $C_{10}H_{16}O$, ein Aldehyd der Fettreihe. — Als Geschmackscorrigens angewendet.

Oleum Foeniculi (von *Foeniculum capillaceum*), ein fast farbloses Oel. Das spec. Gewicht sei nicht unter 0,960. In der Kälte setzen sich bisweilen Krystalle von Anethol ab. Beim Mischen mit Spiritus darf es sich nicht trüben (fette Oele). Die spirituöse Lösung verändere Lackmuspapier nicht, werde auch nicht durch Eisenchlorid gefärbt (Phenol). Enthält neben Terpenen der Formel $C_{10}H_{16}$ hauptsächlich Anethol $C_{10}H_{12}O$, ist also dem Anisöl ähnlich zusammengesetzt. Anwendung wie *Oleum Anisi.*

Oleum Juniperi (von *Juniperus communis*) verharzt leicht. Es besteht aus 2 verschiedenen Terpenen der Formel $C_{10}H_{16}$. Wirkt äusserlich reizend, innerlich diuretisch.

Oleum Lavandulae (von *Lavandula vera*), gelbliches Oel. Spec. Gewicht 0,885—0,895. Mit Spiritus oder 90procentiger Essigsäure lässt es sich klar mischen. Weingeistzusatz ist durch fractionirte Destillation zu erforschen. Es besteht hauptsächlich aus einem Terpen $C_{10}H_{16}$ und geringen Mengen eines Stearoptens. Hauptanwendung als Geruchscorrigens zu Waschwässern etc.

Oleum Macidis (aus dem Samenmantel von *Myristica fragrans*), ein farbloses oder schwach gelbliches Oel von characteristischem Geruch. Es enthält neben einem Stearopten ein Macén genanntes Terpen $C_{10}H_{16}$. Gilt innerlich als Stomachicum.

Oleum Menthae piperitae (von *Mentha piperita*), farbloses oder schwach gelbliches Oel. Spec. Gewicht 0,90—0,91. Es lässt sich sowohl mit Spiritus als auch mit Spiritus dilutus klar mischen. Die besten Sorten sind das englische und deutsche Pfefferminzöl. Werden 0,2 g gepulvertes Jod mit dem Oel befeuchtet, so darf keine Verpuffung eintreten, die man an dem reichlichen Auftreten von Joddämpfen erkennen würde. Spirituszusatz wäre durch fractionirte Destillation zu erkennen. Es enthält ein festes Stearopten, Menthol oder Menthacampher $C_{10}H_{20}O$, ausserdem Terpene. Wirkt etwa wie Menthol. Sonst Geschmackscorrigens.

Oleum Rosae (von *Rosa*), blassgelbliches Oel, aus dem sich in niederer Temperatur Krystallflittern ausscheiden, die bei 12—15^0 wieder verschwinden. (Ist eine höhere Temperatur zum Schmelzen erforderlich, so ist Verdacht zu einer Fälschung, vielleicht mit Cetaceum vorhanden.) Wird 1 Th. des Oeles mit 5 Th. Chloroform verdünnt und dann mit 20 Th. Weingeist versetzt, so scheiden sich krystallinische Flittern aus; die von diesen abfiltrirte weingeistige Mutterlauge darf mit Weingeist befeuchtetes Lackmuspapier nicht röthen (Stearinsäure). — Die gewöhnlichste Verfälschung ist die mit Rosenholzöl (*Ol. Pelargonii rosei*), dieselbe ist nur durch eine feine Nase herauszufinden.

Bestandtheile: Ein geruchloser, der Paraffinreihe angehöriger fester Kohlenwasserstoff (der sich beim Erkalten ausscheidet) der Zusammensetzung $C_{16}H_{34}$; der riechende Bestandtheil hat die Formel $C_{10}H_{18}O$ und ist ein Rhodinol genannter Alkohol. — Lediglich als Geruchscorrigens benutzt.

Oleum Rosmarini (von *Rosmarinus officinalis*), farbloses Oel von campherähnlichem Geruch, welches gegen 170^0 siedet. Es besteht hauptsächlich aus einem Terpen $C_{10}H_{16}$ und geringen Mengen eines Stearoptens $C_{10}H_{16}O$. Fast ausschliesslich äusserlich zu reizenden Einreibungen benutzt.

Oleum Thymi (von *Thymus vulgaris*), ein farbloses oder röthliches Oel, dessen alkoholische Lösung durch einen Tropfen Eisenchloridlösung nur gelblich braun gefärbt werden darf. (Blaue oder grüne Färbung würde Phenol anzeigen.) Bestandtheile: Neben Thymol $C_6H_3(CH_3)(C_3H_7).OH$, ein Thymen genanntes Terpen $C_{10}H_{16}$. Wirkt desinficirend, örtlich reizend. Wird nur äusserlich angewendet.

Harze.

Mit diesem Namen bezeichnet man eine Anzahl von Körpern, welche Baumstämmen entweder freiwillig oder nach absichtlich gemachten Verletzungen entrinnen und durch die Einwirkung der Luft unter Verdickung oder Erhärtung sich mehr oder weniger verändern. Sie sind sämmtlich unkrystallisirbar, von gummiähnlicher Beschaffenheit; in Wasser sind sie nur wenig löslich, reichlicher in anderen Lösungsmitteln, z. B. Alkohol, Aether, Chloroform etc. In chemischer Beziehung sind es meist Gemenge verschiedener, sehr schwer von einander zu trennender Körper, die aber durchweg sauren Character besitzen. Viele von ihnen enthalten Farbstoffe, welche indessen bisher kaum zu definiren waren. Beim Schmelzen mit Kalihydrat geben alle Harze bestimmte Producte, nämlich: Resorcin, Phloroglucin, Paroxybenzoësäure, Protocatechusäure.

Resina Pini, Pix alba. Zur Gewinnung wird das der Fichte oder Rothtanne entrinnende Harz durch Destillation mit Wasser zum grössten Theil von seinem Terpentinölgehalt befreit. Der Destillationsrückstand ist das Weisspech. Dasselbe enthält neben Terpentinöl noch Wasser und bildet amorphe gelblichbraune Massen. Es löst sich in Alkohol, Aether, fetten Oelen; mit ätzenden Alkalien giebt es lösliche Salze, welche „Harzseifen" genannt werden. Hauptbestandtheile sind 2 isomere Harzsäuren, Abietinsäure und Pimarsäure, beide von der Zusammensetzung $C_{20}H_{30}O_2$. Anwendung: zu reizenden und klebenden Pflastern.

Colophonium, Geigenharz, wird gewonnen, indem man das Harz der Abietinen durch Destillation (ohne Wasser) von den ihm anhaftenden Mengen Wasser und Terpentinöl befreit. Es bildet durchsichtige gelbe bis braune Massen, welche sich chemisch ebenso verhalten wie das Weisspech. Bestandtheile sind Abietinsäure und Pimarsäure. Seine Anwendung zum Harzen des Violinbogens, zur Darstellung von Lacken ist bekannt, die Benutzung zur Seifenfabrikation ist schon besprochen. Anwendung: zu reizenden und klebenden Pflastern.

Succinum, Bernstein, ist das fossile Harz einer ausgestorbenen Coniferenart und wird namentlich in den Ostseeprovinzen gefunden. Schliesst häufig kleine Thiere ein. Wird durch Reiben stark elektrisch. Löst sich in allen bekannten Lösungsmitteln nur theilweise. Verbrennt mit leuchtender

Flamme unter Verbreitung von Wohlgeruch. Bei der Destillation liefert es grosse Mengen Bernsteinsäure (Unterschied vom Copal), im Rückstand bleibt ein hartes Harz, Bernsteincolophonium, welches zur Darstellung von Bernsteinlacken dient. Auch beim Kochen mit Kalihydrat wird Bernsteinsäure erhalten (Unterschied vom Copal). Es war schon im Alterthum zu Schmuckgegenständen unter dem Namen Electron (τὸ ἤλεκτρον) beliebt. Anwendung: zu Räucherungen.

Mastix, das Harz verschiedener *Pistacienarten*, ist in Alkohol zum grössten Theil löslich. Beim Kauen zwischen den Zähnen erweicht es. Bestandtheile: Masticin $C_{20}H_{32}O$ und Mastixsäure $C_{20}H_{32}O_2$. Kaum medicinisch benutzt.

Sandarac (von *Callitris quadrivalis*), dem Mastix sehr ähnlich. Ist in heissem wasserfreien Alkohol ganz löslich. Wird beim Kauen nicht weich. Bestandtheile: Wenig bekannte Harze. Kaum medicinisch benutzt.

Olibanum (von *Boswellia papyrifera*), ist in Alkohol grösstentheils löslich. Enthält neben citronenartig riechendem ätherischem Oel noch amorphes Harz und Gummi. Erweicht beim Kauen! Anwendung zu Räucherungen, auch als Zusatz zu reizenden Pflastern.

Resina Jalapae wird durch Extraction der zerkleinerten Jalapenknollen mit Alkohol gewonnen und ist ein Gemenge mehrerer Körper. Der Hauptbestandtheil ist das Glycosid Convolvulin (Rhodeoretin $C_{31}H_{50}O_{16}$), welches in Zucker und Convolvulinol $C_{13}H_{24}O_3$ gespalten werden kann. Ausserdem enthält es noch eine Jalapin $C_{34}H_{56}O_{16}$ genannte, harzartige Substanz. Drastisches Abführmittel.

Resina Draconis, Drachenblut, wird von den Früchten von *Calamus Draco* abgesondert. Es ist in Alkohol und in Aether löslich. Ebenso löst es sich in ätzenden Alkalien; Säuren fällen das Harz aus seiner alkalischen Lösung wieder aus. Nicht mehr medicinisch angewendet.

Resina Guajaci (von *Guajacum off.*) ist ein sehr oxydationsfähiges Harz. Oxydirende Mittel, wie Chromsäure, Eisenchlorid, Ozon färben es blau. Enthält Guajakharzsäure $C_{20}H_{26}O_4$ und Guajaconsäure $C_{19}H_{20}O_5$; letztere wird durch Oxydationsmittel blau gefärbt. Durch trockne Destillation des Harzes entsteht Guajakol $C_6H_4(OCH_3)OH$. Anwendung als Diureticum und schweisstreibendes Mittel, namentlich gegen Krankheiten der Mundhöhle, bezw. des Zahnfleisches benutzt.

Myrrha (von *Balsamea Myrrha*) ist in Alkohol nur theilweise löslich. Bestandtheile sind flüchtiges Oel, Harze, Gummi und Unreinigkeiten.

Die unter dem Namen der Gummiharze bekannten Körper enthalten neben sauren Verbindungen (Harzen) noch ätherische Oele, Proteïnstoffe, Gummi und undefinirbare Farbstoffe.

Ammoniacum (von *Dorema Ammoniacum*) enthält verschiedene Harze, Gummi, Leimsubstanz, ätherisches Oel, Wasser. Innerlich als Expectorans. Bestandtheil maturirender Pflaster.

Galbanum (von verschiedenen *Ferula*-Arten) enthält verschiedene Harze, flüchtiges Oel, Gummi, äpfelsauren Kalk. Durch trockne Destillation des Harzes entsteht Umbelliferon $C_9H_6O_3$. Anwendung wie *Ammoniacum*.

Asa foetida (von *Ferula Scorodosma*) ist in frischem Zustande weiss, färbt sich an der Luft bald rosaroth. Enthält ein Ferulasäure genanntes Harz, Gummi, verschiedene Salze und einige Procente eines flüchtigen, schwefelhaltigen Oeles, dem der Stinkasant seinen Geruch verdankt. Wirkt krampfstillend.

Gutti (von *Garcinia Morella*) giebt mit Wasser eine goldgelbe Emulsion; löst sich in Ammoniakflüssigkeit auf und fällt beim Neutralisiren der Lösung in gelben Flocken aus. Enthält Gambogiaharz (Gambogiasäure), Gummi und phenolartige Körper. Drastisches Abführmittel.

Cautschouc ist ein Bestandtheil des Milchsaftes vieler Pflanzen. Namentlich liefern verschiedene Mitglieder der Euphorbiaceen diesen werthvollen Stoff. Der an der Luft oder durch künstliche Trocknung erhärtete Milchsaft gelangt als Rohcautschouc in den Handel und ist von bräunlicher Farbe. In reinem Zustande ist es weiss. Alkohol und Aether lösen es nur wenig, am besten löst es sich in Chloroform und in Schwefelkohlenstoff. Es enthält keinen Sauerstoff. — Beim Erwärmen nimmt es Schwefel auf (Vulkanisiren) und wird dann widerstandsfähiger und fester. Cautschouc mit etwa 60% Schwefelgehalt ist hart wie Horn und heisst Hartgummi oder Ebonit. Hart gewordene Cautschoucgegenstände können in einer Schwefelkohlenstoffatmosphäre erweicht werden.

Gutta Percha, der eingetrocknete Milchsaft von *Isonandra Gutta.* In rohem Zustande eine zähe braune Masse. Durch Auflösen in Benzin, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff wird sie gereinigt und ist dann weiss. Ist ebenfalls sauerstofffrei und dem Cautschouc sehr ähnlich. In der Wärme erweicht sie und kann dann in Formen gepresst, auch in Platten gewalzt werden.

Balsame.

Sie bilden den Uebergang von den ätherischen Oelen zu den Harzen und sind vielleicht Auflösungen von Harzen in ätherischen Oelen.

Balsamum Copaïve (von div. *Copaïfera*-Arten) giebt bei der Destillation mit Wasser Terpen; im Rückstande hinterbleibt die mit der Pimarsäure isomere Copaïvesäure. — In dünnen Schichten ausgebreitet trocknet der Balsam zu einem glänzenden Lack ein und dient daher zur Darstellung feinerer Lacke. Specificum bei Gonorrhoë.

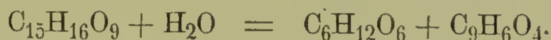
Balsamum Peruvianum (von *Toluifera Pereira*) enthält als Hauptbestandtheil Cinnameïn (Zimmtsäurebenzyläther $C_6H_5—CH=CH—COOC_7H_7$), ferner Harz, freie Zimmtsäure, Extractivstoffe, Wasser. Er löst sich in Alkohol fast vollkommen auf. — Wirkt antiseptisch, örtlich reizend. Specificum bei Scabies.

Styrax (von *Liquidambar orientale*) ist in Alkohol nur theilweise löslich. Zum medicinischen Gebrauche soll die Handelswaare gereinigt werden. Sie wird in Benzol gelöst und die filtrirte Lösung eingedampft. Bestandtheile sind: Harz, Zimmtalkohol, Styracin, Styrol und Storesin. Specificum bei Scabies.

Glycoside.

Unter Glycosiden verstehen wir eine Anzahl von im Pflanzenreich weit verbreiteten Substanzen, welche beim Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien, auch durch Einwirkung gewisser Fermente (z. B. Emulsin, Myrosin) in Glycosen (Zuckerarten und zwar meist Traubenzucker) und andere Substanzen zerfallen. Man kann sie daher als ätherartige Verbindungen auffassen, welche aus Zucker und jenen „anderen Substanzen“ durch Wasserabspaltung entstanden sind. Beim Kochen mit Säuren oder Alkalien, sowie bei der Einwirkung von Fermenten nehmen sie wiederum Wasser auf und zerfallen in ihre Componenten. Sie sind bisher in fast allen Pflanzen und in allen Pflanzenorganen (Blätter, Rinde, Wurzel, Früchten) gefunden worden. Zu ihrer Gewinnung extrahirt man die Pflanzen mit Wasser, fällt aus der Lösung durch neutrales Bleiacetat die Gerbstoffe und andere Substanzen. Aus der filtrirten Lösung werden dann durch basisches Bleiacetat die Glycoside als unlösliche Bleiverbindungen gefällt, welche man durch Schwefelwasserstoff zerlegt.

Aesculin, $C_{15}H_{16}O_9$, kommt namentlich in der Rinde von *Aesculus Hippocastanum* vor. Es ist von bitterem Geschmack und in heissem Wasser und in Alkohol leicht löslich. Die wässrige oder wässrig-alkoholische Lösung zeigt schön blaue Fluorescenz. Es zerfällt in Zucker und Aesculetin



$$C_{15}H_{16}O_9 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_9H_6O_4.$$

Isomer mit Aesculin ist Daphnin (in der Rinde von *Daphne alpina*), welches in Zucker und Daphnetin gespalten wird. Wird medicinisch nicht verwendet.

Methyläsculetin, $C_9H_5(CH_3)O_4$, ist die sog. Chrysatropasäure, d. i. der Schillerstoff der Belladonna.

Amygdalin, $C_{20}H_{27}NO_{11}$, findet sich in den bitteren Mandeln, in den Kernen unseres Steinobstes (z. B. Kirschen, Pflaumen, Apricosen, Pfirsiche), ferner in den Blättern und Früchten des Kirschlorbeers u. a. m. Man gewinnt es durch Ausziehen entölter bitterer Mandeln mit siedendem Alkohol und Fällen der alkoholischen Lösung durch Aether als ein weisses Krystallpulver, das leicht in Wasser und in Alkohol löslich ist. Durch Säuren, Alkalien, Fermente wird es gespalten in Zucker, Blausäure und Benzaldehyd



$$C_{20}H_{27}NO_{11} + 2\,H_2O = HCN + 2\,C_6H_{12}O_6 + C_6H_5 . COH.$$

Das in den bitteren Mandeln enthaltene Emulsin verliert in der Siedehitze seine fermentativen Eigenschaften; es muss das Mandelpulver daher

behufs der Spaltung stets genügend lange mit kaltem Wasser macerirt werden. Wird medicinisch nicht verwendet.

Arbutin, $C_{12}H_{16}O_7$, in den Blättern von *Arbutus Uva ursi* enthalten, wird in Zucker und Hydrochinon gespalten.



$$C_{12}H_{16}O_7 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_4(OH)_2.$$

Wirkt schwach diuretisch.

Digitalin in *Digitalis*-Arten enthalten. Die Zusammensetzung und Wirkung des Digitalins ist je nach der Darstellung sehr verschieden. Die amorphen Präparate wirken milder, die krystallisirten sehr intensiv. Der Arzt hat daher genau anzugeben, welches Präparat er verordnen will. Die wichtigsten sind:

1) Digitalin. germanic. (amorph.),
2) — gallic. amorphum,
3) — gallicum crystallisatum (Digitoxin).

Zeigt starke Wirkung auf das Herz.

Glycyrrhizin, $C_{44}H_{63}NO_{18}$, ist in der Süssholzwurzel theils frei, theils an Kalkerde und Ammoniak gebunden vorhanden. Man erhält es durch Ausfällen des ammoniakalischen Auszuges der Süssholzwurzel mit verdünnter Schwefelsäure. Es ist ein braunes süssschmeckendes Pulver, das in kaltem Wasser, in Alkohol und in wässrigem Ammoniak löslich ist. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure zerfällt es in Zucker und Glycyrretin, einen harzartigen Körper. — Hat kaum eine specifische Wirkung.

Indican, $C_{52}H_{62}N_2O_{34}$, ist in allen Indigo liefernden Pflanzen enthalten. Bei der Spaltung liefert es neben Zucker verschiedene Körper, von denen der wichtigste das Indigoweiss ist, welches an der Luft bald in Indigoblau übergeht. Wird medicinisch nicht verwendet.

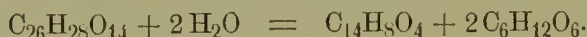
Myronsäure, $C_{10}H_{19}NS_2O_{10}$, ist als Kaliumsalz in dem Samen des schwarzen Senfes enthalten. Es zerfällt in Zucker, Allylsenföl und primäres Kaliumsulfat



$$C_{10}H_{18}KNS_2O_{10} = C_6H_{12}O_6 + C_3H_5 . NCS + KHSO_4$$

entweder bei der Einwirkung verdünnter Säuren oder des in den Senfsamen enthaltenen Fermentes „Myrosin". Wird medicinisch nicht verwendet.

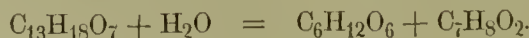
Ruberythrinsäure, $C_{26}H_{28}O_{14}$. Ist in der Krappwurzel enthalten und zerfällt bei der Spaltung in Zucker und Alizarin.



$$C_{26}H_{28}O_{14} + 2H_2O = C_{14}H_8O_4 + 2C_6H_{12}O_6.$$

Wird medicinisch nicht verwendet.

Salicin, $C_{13}H_{18}O_7$, kommt in der Rinde vieler Weiden- und Pappelarten vor. Intensiv bitter. Zerfällt bei der Spaltung in Zucker und Saligenin



$$C_{13}H_{18}O_7 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_7H_8O_2.$$

Wurde früher als Ersatz des Chinins benutzt.

Bitterstoffe, Körper unbekannter Constitution.

Unter diesen Namen werden einige dem Thier- und Pflanzenreiche entstammende Substanzen zusammengefasst, welche besonders ihrer medicinischen Verwendung wegen wichtig sind, von denen in chemischer Hinsicht aber wenig mehr als ihre empyrischen Formeln bekannt ist.

Aloïn, $C_{17}H_{18}O_7$, Aloëbitter, ist in den *Aloë*-Arten enthalten und kann aus denselben durch Ausziehen mit Wasser gewonnen werden. Es krystallisirt in kleinen gelben Nadeln von bitterem Geschmack, die in warmem Wasser und in Alkohol leicht löslich sind. Es bildet den Hauptbestandtheil des *Extr. Aloës.*

Cantharidin, $C_{10}H_{12}O_4$, wird durch Extraction von spanischen Fliegen mit Aether oder Chloroform erhalten; es krystallisirt in feinen weissen Blättchen und ist in heissem Alkohol und in Aether ziemlich leicht löslich. Auf die Haut gebracht zeigt es stark blasenziehende Eigenschaften. Mit ätzenden Alkalien giebt es lösliche Salze; aus den Lösungen wird durch stärkere Säuren wieder Cantharidin gefällt. Das Kaliumsalz $C_{10}H_{14}K_2O_6 + 2H_2O$ wurde subcutan gegen Tuberculose empfohlen.

Pikrotoxin, $C_{30}H_{34}O_{13}$, wird durch Auskochen der Kokkelskörner (von *Menispermum Cocculus*) mit Alkohol erhalten. Es krystallisirt in farblosen Nadeln, schmeckt intensiv bitter und besitzt stark giftige Eigenschaften.

Santonin, $C_{15}H_{18}O_3$, bildet den wirksamen Bestandtheil der *Flores Cinae* (Blüthenkörbchen von *Artemisia maritima*). Zur Gewinnung werden die zerkleinerten Zittwerblüthen mit Kalkmilch gekocht; — aus dem Filtrat wird das Santonin durch Salzsäure gefällt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Das Santonin bildet weisse, perlmutterartig glänzende Krystalle, die unter dem Einfluss des Lichtes sich gelb färben (Photosantonin). Schmelzpunkt 170°. Es löst sich in etwa 5000 Th. kaltem oder in 250 Th. siedendem Wasser, ferner in 44 Th. Weingeist oder 4 Th. Chloroform. Schüttelt man 0,01 g Santonin mit 1 ccm Schwefelsäure und 1 ccm Wasser, so darf eine Färbung nicht entstehen, aber beim Zusatz von 1 Tropfen Eisenchloridlösung soll die Flüssigkeit schön violett werden (Identität). — Mit Schwefelsäure oder mit Salpetersäure durchfeuchtet erleidet es zunächst keine Färbung (Unterschied von anderen organischen Verbindungen, mit welchen es verwechselt werden könnte). — Wird Santonin mit 100 Th. Wasser und 5 Th. verdünnter Schwefelsäure aufgekocht, so darf nach vollkommener Abkühlung das Filtrat nicht bitter schmecken, auch auf Zusatz einiger Tropfen Kaliumchromatlösung keinen Niederschlag geben. (Ein solcher könnte von chromsaurem Strychnin herrühren; Verwechslungen von Santonin mit Strychnin, welche die traurigsten Folgen hatten, sind wiederholt vorgekommen.)

In chemischer Beziehung zeigt das Santonin die Eigenschaften eines Säureanhydrides; es löst sich in Alkalien auf und wird durch Säuren aus seinen Salzlösungen wieder abgeschieden. Wegen dieses Verhaltens wird ihm

auch der Name Santonsäure beigelegt. Der Genuss starker Dosen von Santonin hat Störung des Sehvermögens zur Folge (es tritt Chromatopsie, d. i. Gelb- und Grünsehen, ein). Der Urin nimmt intensive Gelbfärbung an.

Anwendung. Als Specificum gegen Spulwürmer. Grösste Einzelgabe 0,1 g, grösste Tagesgabe 0,5 g. Kinder erhalten 0,025 bis 0,05 g.

Organische Basen, Alkaloïde.

Unter organischen Basen verstehen wir Verbindungen basischen Characters, welche sich vom Ammoniak dadurch ableiten, dass Wasserstoffatome desselben durch organische Reste vertreten sind. Wir haben bereits eine Reihe solcher Verbindungen kennen gelernt, z. B. Methylamin, Trimethylamin, Anilin, Toluidin u. s. w. Sie characterisiren sich dadurch, dass der basische Character des Ammoniaks in diesen Verbindungen erhalten ist; sie liefern ebenso wie das Ammoniak Salze durch einfache Addition zu den Säuren.

Mit dem Namen Alkaloïde umfasst man nun alle diejenigen organischen Basen, welche in Pflanzen fertig gebildet vorkommen, bezw. aus Vegetabilien durch einfache Operationen gewonnen werden können. Das natürliche Vorkommen der organischen Basen ist also das Criterium, ob einer solchen Verbindung der Name Alkaloïd beigelegt wird oder nicht. — In physiologischer Beziehung sind die Alkaloïde sehr wichtige Körper, weil man in ihnen fast ohne Ausnahme die wirksamen Bestandtheile derjenigen Pflanzen erkannt hat, aus denen sie gewonnen worden. Und weil es in den meisten Fällen gelingt, sie in reinem Zustande zu gewinnen, so neigt die Medicin immer mehr dazu, statt der unsicher und ungleichmässig wirkenden Vegetabilien die bezüglichen Alkaloïde zu verordnen. — Die aus faulenden thierischen Geweben isolirten Basen, welche gewissen Alkaloïden sehr ähnlich sind, nennt man Ptomaïne oder Ptomatine.

Zur Gewinnung der Alkaloïde extrahirt man in der Regel die betreffenden Pflanzentheile mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure; aus der Lösung, welche die salzsauren oder schwefelsauren Salze der Alkaloïde enthält, können die mit Wasserdämpfen flüchtigen nach dem Uebersättigen mit Alkalien (Kalilauge, Kalkhydrat, Potasche) durch Destillation abgeschieden werden. Zur Gewinnung der nicht flüchtigen fällt man aus der Lösung zunächst die Gerbstoffe, Glycoside, Farbstoffe mit basischem Bleiacetat aus, befreit das Filtrat durch Schwefelwasserstoff vom überschüssigen

Blei, fällt die Base mit Alkalien aus und sammelt sie entweder mechanisch (durch Filtriren) oder durch Ausschütteln mit geeigneten Lösungsmitteln, z. B. Aether, Chloroform, Amylalkohol.

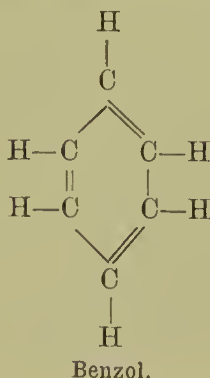
Alle Alkaloïde geben mit Gerbsäure, Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure, Platinchlorid, Kalium-Cadmiumjodid, Quecksilber-Kaliumjodid u. a. sog. allgemeinen Alkaloïd-Reagentien characteristische Niederschläge, aus denen durch Alkalien die Basen wieder in Freiheit gesetzt werden. Die freien Alkaloïde sind sämmtlich nur schwer in Wasser, leichter in Alkohol, Aether und Chloroform löslich; sie schmecken meist stark bitter und bläuen rothes Lackmuspapier. Ihre Salze verhalten sich in Bezug auf Löslichkeit in Wasser etc. sehr verschieden, die weinsauren Salze aller bekannten Alkaloïde sind in Alkohol leicht löslich.

Bezüglich ihrer chemischen Constitution ist nur bei wenigen Alkaloïden Genaueres bekannt; in den meisten Fällen ist nur ihre empyrische Zusammensetzung mit Sicherheit festgestellt. — Man pflegt sie einzutheilen in sauerstofffreie und in sauerstoffhaltige. Erstere sind in der Regel flüssig und mit Wasserdämpfen flüchtig, letztere meist fest und mit Wasserdämpfen nicht flüchtig.

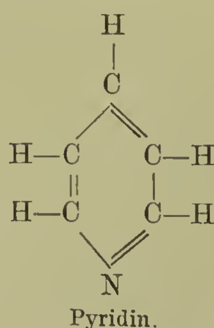
Als die Muttersubstanz sehr vieler, vielleicht der meisten Alkaloïde wird das Pyridin und das diesem verwandte Chinolin angesehen.

Pyridin, C_5H_5N, bildet sich bei der trockenen Destillation stickstoffhaltiger organischer Substanzen, ist z. B. ein Bestandtheil des Dippel'schen Thieröles, aus welchem es auch dargestellt wird. Farblose, leichtbewegliche, eigenthümlich riechende Flüssigkeit. Spec. Gewicht = 0,980, Siedepunkt 116—117°. In reinem Zustande wird es bei Asthma inhalirt, in unreinem Zustande (als sog. Pyridinbasen) zum Denaturiren von Spiritus verwendet.

Von seiner Constitution macht man sich die Vorstellung, dass es Benzol ist, in welchem eine CH-Gruppe durch ein N-Atom ersetzt ist.



Benzol.

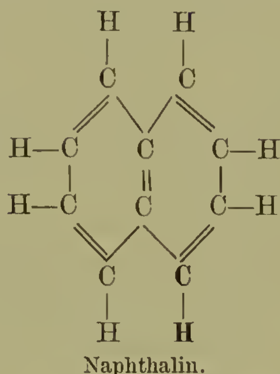


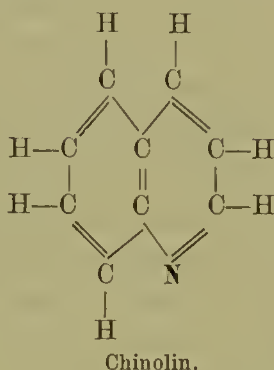
Pyridin.

Von dem Pyridin leiten sich ähnlich wie vom Benzol eine grosse Menge Abkömmlinge ab.

Chinolin, C_9H_7N, ist im Steinkohlentheer und im Dippel'schen Thieröl (*Ol. animale aeth.*) enthalten und bildet sich bei der Destillation von Chinin und Cinchonin mit Kalilauge.

Synthetisch ist es erhalten worden durch Destillation eines Gemisches von Anilin, Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure. Es bildet frisch bereitet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von durchdringendem Geruch, welche beim Aufbewahren nachdunkelt. Es siedet bei 238°, ist in Wasser fast unlöslich, dagegen leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform. Chemisch ist es aufzufassen als Naphthalin, in welchem eine CH-Gruppe durch ein N-Atom ersetzt ist.


Naphthalin.


Chinolin.

Seinem ganzen Verhalten nach characterisirt es sich als Base, giebt also mit Säuren Salze. Medicinisch wichtig ist namentlich das weinsaure Salz.

Chinolinum tartaricum wird durch Neutralisiren einer wässrigen Weinsäurelösung mit Chinolin erhalten und krystallisirt in farblosen Krystallen von der Formel $(C_9H_7N)_3 \cdot (C_4H_6O_6)_4$, die schwach nach Bittermandelöl riechen. Es löst sich in etwa 70 Th. kalten Wassers, auch in Alkohol auf; die wässrige Lösung besitzt nicht gerade unangenehmen, pfefferminzähnlichen Geschmack. Wegen ihrer antiseptischen und antipyretischen Eigenschaften finden das Chinolin und seine Salze medicinische Verwendung namentlich zu Pinselungen bei Diphtherie und zu kosmetischen Mundwässern.

a) Sauerstofffreie, flüchtige Alkaloïde.

Piperidin, $C_5H_{11}N$, ist in geringer Menge im Pfeffer enthalten und kann in grösserer Menge durch Spaltung des im Pfeffer gleichfalls vorkommenden Piperins erhalten werden. Künstlich ist es dargestellt worden durch Reduction von Pyridin mit nascirendem Wasserstoff und ist daher als Hexahydro-Pyridin aufzufassen: $C_5H_5N + 6H = C_5H_{11}N$. Farblose, stark alkalisch reagirende Flüssigkeit, bei 106° siedend. Wird medicinisch nicht verwendet.

Coniin, $C_8H_{17}N$, ist in allen Theilen des Schierlings, *Conium maculatum*, namentlich aber in den Früchten enthalten. Zur Gewinnung werden die zerkleinerten Früchte mit Alkohol, der etwas Schwefelsäure enthält, extrahirt,

der Auszug mit Natronlauge versetzt und destillirt. Das Destillat wird mit Oxalsäure neutralisirt und eingeengt, der Rückstand mit Alkohol-Aether ausgezogen, wobei nur das Coniinoxalat, nicht aber die diesem beigemengten Ammoniaksalze, gelöst wird. Man verjagt den Alkohol, versetzt den Rückstand mit Natronlauge, schüttelt die Base mit Aether aus, destillirt den Aether im Wasserbade ab und rectificirt das zurückbleibende Coniin im Wasserstoffstrome. In frischem Zustande bildet es eine schwach gefärbte ölige Flüssigkeit von widerwärtig narkotischem Geruch und höchst giftigen Eigenschaften. Es löst sich in kaltem Wasser reichlicher als in heissem. Durch Einfluss von Luft und Licht wird es dunkler und verharzt unter Sauerstoffaufnahme. Wie durch die von Ladenburg ausgeführte Synthese bewiesen wurde, ist das Coniin = Propylpiperidin = $C_5H_{10}(C_3H_7)N$. Stark giftig. Wird nur sehr selten medicinisch angewendet.

Nicotin, $C_{10}H_{14}N_2$, ist namentlich in den Samen und in den Blättern von *Nicotiana Tabacum* enthalten (Havannatabak enthält etwa 2 %, ordinäre Pfälzer Sorten bis zu 10 %). Die Darstellung erfolgt aus den Tabaksblättern genau wie unter Coniin angegeben ist. — Das Nicotin bildet ein in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliches, farbloses Oel von widerwärtigem betäubendem Geruch. Unter dem Einfluss von Luft und Licht bräunt es und verdickt es sich bald. Es gehört gleichfalls zu den stärksten Giften. Es ist eine zweisäurige Base. Das salzsaure Salz hat also beispielsweise die Formel $C_{10}H_{14}N_2 . 2HCl$. Stark giftig, medicinische Anwendung sehr selten.

b) Sauerstoffhaltige, nicht flüchtige Alkaloïde.

Opiumbasen.

Das Opium, der eingetrocknete Milchsaft von *Papaver somniferum*, enthält eine ganze Musterkarte von Alkaloïden. Nachstehend angeführte sind bisher mit Sicherheit in demselben erkannt und isolirt worden: Morphin, Codeïn, Narcotin, Thebaïn, Narceïn, Papaverin, Cryptopin, Laudanin, Laudanosin, Pseudomorphin, Porphyroxin, Hydrocotarnin, Lanthopin, Codamin, Protopin, Opianin, Rhöadin, Metamorphin. Dieselben sind im Opium theils in freiem Zustande, zum grössten Theile jedoch an Mekonsäure und geringe Mengen an Schwefelsäure gebunden vorhanden.

Das wichtigste dieser Alkaloïde ist das Morphin, es ist auch in grösster Menge vorhanden. Gutes Opium enthält 10—20 % Morphin. — Ebenfalls in reichlicher Menge kommt das Narcotin vor, dessen Gehalt bis auf 10 % steigen kann. Die Menge der übrigen Basen dagegen beträgt für jede einzelne von ihnen noch nicht 1 %. Es sollen hier nur in Betracht gezogen werden Morphin, Codeïn und Narcotin.

G e w i n n u n g d e r B a s e n. Man zieht grob gepulvertes Opium mit warmem Wasser aus und schlägt durch Zusatz von Chlorcalciumlösung die Mekonsäure als unlösliches Calciumsalz nieder. Das Filtrat wird durch Eindampfen eingeengt, wobei sich zunächst die salzsauren Salze des Morphins und Codeïns ausscheiden. Man löst dieselben in Wasser und setzt Ammoniak hinzu, wodurch nur Morphin gefällt wird, während Codeïn in Lösung bleibt. — Durch Versetzen der von den salzsauren Salzen des Morphins und Codeïns abfiltrirten Mutterlauge mit Ammoniak wird Narkotin gefällt, während Narceïn in Lösung bleibt.

Morphin, $C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O$, krystallisirt in kleinen, glänzenden, farblosen Prismen, welche sich in 1000 Th. kaltem und 400 Th. siedendem Wasser, sowie in 30 bis 40 Th. Alkohol, auch in heissem Amylalkohol lösen. In Aether und Chloroform ist es schwer löslich. Es löst sich dagegen in ätzenden Alkalien, auch in flüchtigen Oelen; in Ammoniak ist es nur schwer löslich.

Seinen chemischen Eigenschaften nach ist das Morphin eine e i n s ä u r i g e Base, es liefert also den Ammoniaksalzen analog zusammengesetzte Salze. Ferner ist es characterisirt durch ein bedeutendes Reductionsvermögen; es reducirt Ferrisalze zu Ferrosalzen, Silbersalze zu metallischem Silber u. s. w. Auf diese Eigenschaft des Morphins sind eine Anzahl von Reactionen gegründet. R e a c t i o n e n. 1) Durch conc. Salpetersäure wird es erst blutroth, dann gelb gefärbt. 2) In conc. Schwefelsäure löst es sich farblos auf, wird diese Lösung aber kurze Zeit auf 100° erhitzt und nach dem Erkalten mit einem Tropfen Salpetersäure oder Natriumhypochlorit versetzt, so färbt sie sich violett, allmählig roth. 3) Eine Lösung von Ferricyankalium und Eisenchlorid hat bräunliche Farbe. Auf Zusatz von Morphin oder dessen Salzen entsteht in derselben ein blauer Niederschlag, B e r l i n e r B l a u, indem das Ferricyankalium zu Ferrocyankalium reducirt wird. 4) Reibt man Morphin mit etwas conc. Schwefelsäure an und streut Wismuthsubnitrat darauf, so erfolgt Abscheidung von schwarzem metall. Wismuth.

Morphinum aceticum, $C_{17}H_{19}NO_3 . C_2H_4O_2 . H_2O$, wird durch Auflösen von Morphin in Essigsäure und Krystallisirenlassen der Lösung als ein gelbliches Krystallpulver gewonnen. Dieses Salz ist sehr wenig beständig, da es schon bei gewöhnlicher Temperatur Essigsäure abgiebt und in schwerlösliches basisches Acetat übergeht. Das Arzneibuch schreibt daher vor, dass an Stelle dieses Präparates stets das beständigere salzsaure Morphin dispensirt werden soll, wenn *Morph. acetic.* zu subcutanen Einspritzungen verordnet wird.

Morphinum hydrochloricum, $C_{17}H_{19}NO_3 . HCl + 3 H_2O$. Durch Auflösen von Morphin in verdünnter Salzsäure und Einengen der filtrirten Lösung zu gewinnen. — Es bildet weisse, glänzende, nadelförmige Krystalle und kommt

im Handel meist in Form von würfelförmigen, aus mikroskopischen Krystallen bestehenden Stücken vor. Es löst sich in 25 Th. Wasser gewöhnlicher Temperatur; die Lösung schmeckt stark bitter und reagirt neutral. Ebenso löst es sich in 50 Th. Spiritus.

Prüfung. Bei 100° bis zu constantem Gewicht getrocknet verliere es nicht mehr als 14,5 % Wasser. (Die 3 Mol. Krystallwasser entsprechen 14,4 %.) Die wässrige Lösung soll auf Zusatz von Kaliumcarbonat sofort weisse Krystalle abscheiden. Auf Zusatz von Ammoniakflüssigkeit entstehe ein Niederschlag von Morphin, der sich weder in einem Ueberschuss von Ammoniak, noch in Aether leicht löst, mit Leichtigkeit dagegen wieder gelöst wird von Natronlauge oder Kalkwasser (s. oben). — Beim Befeuchten mit Salpetersäure wird das Salz roth. — Reibt man es mit conc. Schwefelsäure an und streut Wismuthsubnitrat darauf, so erfolgt unter Braunfärbung Reduction des letzteren zu metallischem Wismuth. — So oft essigsaures Morphin zu subcutanen Einspritzungen verordnet werden sollte, ist an dessen Stelle das salzsaure Morphin zu dispensiren und zu berechnen.

Morphinum sulfuricum, $(C_{17}H_{19}NO_3)_2 . H_2SO_4 + 5 H_2O$, wird durch Neutralisation von Morphin mit verdünnter Schwefelsäure erhalten. Es krystallisirt in farblosen Nadeln und löst sich in 14,5 Th. Wasser gewöhnlicher Temperatur. Auch in Spiritus ist es löslich. Die wässrige Lösung reagirt neutral. Durch Austrocknen bei 100° bis zu constantem Gewicht verliere es nicht mehr als 12 % Wasser (der Formel entsprechen 11,8 %).

Anwendung. Morphin ist Narcoticum und Hypnoticum. Die freie Base wird niemals, sondern an ihrer Stelle werden die Salze angewendet, von denen das *Morphinum hydrochloricum* das gebräuchlichste ist. Das letztere soll nicht mit *Argentum nitricum* zusammen verordnet werden. Grösste Einzelgabe 0,03 g. Grösste Tagesgabe 0,1 für die angeführten Morphinsalze sowohl innerlich als subcutan.

Apomorphin, $C_{17}H_{17}NO_2$. Erhitzt man Morphin mit conc. Salzsäure im zugeschmolzenen Glasrohr auf 150°, so tritt unter Wasserabspaltung Bildung von Apomorphin ein.



$$\underset{\text{Morphin.}}{C_{17}H_{19}NO_3} = H_2O + \underset{\text{Apomorphin.}}{C_{17}H_{17}NO_2}$$

Man übersättigt den Röhreninhalt mit doppeltkohlensaurem Natrium und schüttelt hierauf mit Aether oder Chloroform die freie Base aus. Beim Versetzen der ätherischen oder Chloroformlösung mit conc. Salzsäure scheidet sich das salzsaure Apomorphin unlöslich aus und kann durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt werden. Die freie Base neigt sehr zur Zersetzung.

Apomorphinum hydrochloricum, $C_{17}H_{17}NO_2 . HCl$. Ein weisses oder grauweisses, trocknes krystallinisches Pulver. Die wässrige Lösung reagirt neutral. In Aether und Chloroform ist es unlöslich. (Die freie Base löst sich darin.) Bei feuchter Luft dem Licht ausgesetzt, färbt es sich bald grün

(durch Sauerstoffaufnahme!). Auf Zusatz von Salpetersäure nimmt es blutrothe Färbung an. In einem Ueberschuss von Natronlauge löst es sich auf; diese Lösung aber nimmt im nicht verschlossenen Gefäss bald purpurrothe, schliesslich schwarze Farbe an (durch Oxydation). — Silbernitratlösung wird durch dieses Salz zu Metall reducirt. — Die freie Base, welche sich durch Zusatz von Natriumbicarbonat zu den Lösungen der Salze unlöslich abscheidet, färbt sich an der Luft durch Sauerstoffaufnahme rasch grün. —

Die wässrige Lösung sei farblos oder nur schwach grünlich; ein Präparat, welches mit 100 Th. Wasser eine smaragdgrüne Lösung giebt, ist zu verwerfen.

Anwendung. Hauptsächlich als Brechmittel, da es auch subcutan sicher brechenerregend wirkt. Grösste Einzelgabe 0,02 g; grösste Tagesgabe 0,1 g. Apomorphinlösungen sind in dunklen Gläsern *(ad vitrum nigrum)* zu verordnen.

Codeïn, $C_{18}H_{21}NO_3$. Methylmorphin krystallisirt aus Aether wasserfrei; aus heissem Wasser mit 1 Mol. H_2O. Kann synthetisch aus Morphin und Jodmethyl erhalten werden. Daher ist seine Formel $C_{17}H_{18}(CH_3)NO_3$. — In Spiritus, Aether, Chloroform ist es leicht löslich, nur wenig aber in Petroleumbenzin. In der Wärme verwittern die Krystalle; das wasserfreie Codeïn schmilzt bei 155°. In verdünnten Säuren ist es leicht löslich, in Aetzkalilauge nur wenig (Unterschied vom Morphin). In Ammoniakflüssigkeit löst es sich etwa im gleichen Verhältniss wie in Wasser auf. (Abweichend vom Morphin.) 0,005 g Codeïn lösen sich in 10 g conc. Schwefelsäure zu einer farblosen Flüssigkeit. Dieselbe nimmt beim gelinden Erwärmen auf Zusatz einer geringen Menge Eisenchlorid tiefblaue Färbung an. Wirkt ähnlich, aber schwächer wie Morphin.

Codeïnum phosphoricum, Codeïnphosphat, $C_{18}H_{21}NO_3.H_3PO_4 + 2H_2O$. Wird durch Sättigung von Codeïn mit Phosphorsäure und Fällung der conc. Lösung mit Alkohol erhalten. Enthält etwa 8% Krystallwasser. Leicht in Wasser, schwer in Weingeist löslich. Erzeugt in einer Mischung von Ferricyankalium und Ferrichlorid nicht sofort, sondern erst nach einiger Zeit blauen Niederschlag (Unterschied von Morphin). —

Anwendung. Als Narcoticum und Hypnoticum wie Morphinsalze. Grösste Einzelgabe 0,1 g. Grösste Tagesgabe 0,4 g.

Narcotin, $C_{22}H_{23}NO_7$, krystallisirt in farblosen Prismen. In Wasser, Ammoniak oder Kalilauge ist es unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol und in Aether. In conc. Schwefelsäure löst es sich mit gelblicher Farbe auf. Die Lösung wird beim Erwärmen erst blutroth, dann violett.

Chinabasen.

Die von verschiedenen *Cinchona*-Arten stammenden Chinarinden enthalten ausser einem Gerbstoff (Chinagerbsäure) eine Anzahl von Basen (Alkaloïden), von denen die nachstehenden die wichtigsten sind.

Chinin $C_{20}H_{24}N_2O_2$,
Chinidin (Conchinin) $C_{20}H_{24}N_2O_2$,
Cinchonin $C_{20}H_{24}N_2O$,
Cinchonidin $C_{20}H_{24}N_2O$.

Am reichlichsten kommen in allen Chinarinden Chinin und Cinchonin vor, und zwar überwiegt in den früher officinellen braunen Chinarinden (*Cortex Chinae fuscus*) das Cinchonin — sie enthalten etwa 1—1,5 % Cinchonin und nur 0,5 % Chinin —, während die gelben und rothen Chinarinden (*Cort. Chinae Calisayae* und *succirubrae*) mehr Chinin (circa 3,5 % Chinin und 0,5—2 % Cinchonin) enthalten. Das gegenwärtig gültige Arzneibuch lässt jede Chinarinde zu, deren Gesammtgehalt an Alkaloïden mindestens 5 % beträgt, giebt aber unter diesen Umständen der von *Cinchona succirubra* stammenden Culturrinde den Vorzug.

Gewinnung der China-Alkaloïde. Man extrahirt die grobgepulverte Chinarinde mit schwefelsäurehaltigem Wasser, engt die Auszüge durch Abdampfen ein und setzt Natriumcarbonat im Ueberschuss hinzu, wodurch ein Niederschlag, aus Chinin, Cinchonin, Conchinin und Cinchonidin bestehend, erhalten wird. Man löst denselben in schwefelsäurehaltigem Wasser, und dampft die Lösung nach dem Entfärben mit Thierkohle ein. Es krystallisirt erst Chininsulfat, dann Cinchoninsulfat heraus; die letzten Mutterlaugen enthalten Conchininsulfat und Cinchonidinsulfat. — Durch Versetzen derselben mit Natronlauge erhält man einen dunkelgefärbten harzigen Niederschlag, der wesentlich aus Conchinin und Cinchonidin besteht und als Chinioïdeum in den Handel kommt.

Chinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2$. Die freie Base wird aus den Lösungen der Chininsalze durch Ammoniak, Natriumcarbonat, Kalilauge abgeschieden und bildet ein weisses krystallinisches Pulver, das in Wasser nur wenig, dagegen in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich ist. Es schmilzt bei 120°, schmeckt stark bitter; seine wässrige Lösung reagirt alkalisch. Es ist eine zweisäurige Base und giebt sowohl mit 1 Aequivalent als auch mit 2 Aequivalenten von Säuren Salze.

Reactionen. 1) Fügt man zur Lösung eines Chininsalzes starkes Chlorwasser und hierauf Ammoniak, so entsteht eine smaragdgrüne Färbung (Thalleiochin-Reaction). 2) Löst man ein

Chininsalz in Chlorwasser und fügt hierauf geringe Mengen Ferrocyankalium und Kalilauge oder Ammoniak hinzu, so entsteht eine tiefrothe Färbung, welche durch Säuren wieder verschwindet.

Chininum hydrochloricum, $C_{20}H_{24}N_2O_2 . HCl + 2H_2O$, eigentlich ein basisches Salz, wird entweder durch Umsetzung von Chininsulfat mit Baryumchlorid oder durch Auflösen von Chinin in Salzsäure erhalten. Es bildet weisse, weiche Krystallnadeln, welche mit 3 Th. Spiritus oder 34 Th. Wasser neutral reagirende Lösungen geben. Dieselben zeigen, auch auf Zusatz freier Säuren, keine Fluorescenz, dagegen geben sie die Thalleiochin-Reaction und nach dem Verdünnen durch Wasser mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag von Chlorsilber.

Prüfung. Bei 100° getrocknet verliere es nicht mehr als 9% Wasser (die Theorie verlangt 9,08%). — 2 g des Salzes werden in einem erwärmten Mörser in 20 ccm Wasser von 60° gelöst; diese Lösung werde mit 1 g unverwittertem, zerriebenem Natrium sulfuric. gleichmässig durchgearbeitet. Nach dem Erkalten lasse man ½ Stunde bei 15° stehen, dann filtrire man. 5 ccm des Filtrates müssen, in der unter Chin. sulfuricum beschriebenen Form geprüft, zur Klärung nicht mehr als 4 ccm Ammoniakflüssigkeit verbrauchen (Prüfung auf Nebenalkaloïde, namentlich Cinchonin). — Die 1procentige Lösung werde durch Baryumnitrat nur schwach (Schwefelsäure), durch verdünnte Schwefelsäure gar nicht getrübt (Barytsalze). — Beim Befeuchten mit Salpetersäure färbe es sich nicht roth (Morphin, Brucin). — Mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Chlorwasser durchschüttelt, färbe es sich innerhalb fünf Minuten nicht tiefgelb (fremde Alkaloïde, namentlich Morphin).

Chininum sulfuricum, $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2 . H_2SO_4 + 8H_2O$, eigentlich basisch schwefelsaures Chinin, wird durch Neutralisation von Chinin mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen. Es bildet weiche, seidenglänzende, weisse Krystallnadeln von bitterem Geschmack, die in 6 Theilen siedendem Spiritus und in 25 Th. siedendem Wasser löslich sind. Von kaltem Wasser sind etwa 800 Th. zur Lösung erforderlich. Die wässrige Lösung reagirt neutral oder wenigstens nicht sauer (Unterschied von dem folgenden Präparat) und zeigt nach Zusatz eines Tropfens verdünnter Schwefelsäure bläuliche Fluorescenz. Sie zeigt die Thalleiochin-Reaction und giebt mit Baryumnitrat, nicht aber mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag, (Unterschied von Chinin. hydrochlor.).

Prüfung. Durch Trocknen bei 100° darf das Salz höchstens 15% seines Gewichtes an Wasser verlieren (die Theorie verlangt 16, 18%, indessen wird das Salz schon durch Verwittern an der Luft meist viel wasserärmer). —

Beim Befeuchten mit Schwefelsäure oder Salpetersäure darf das Chininsulfat nicht gefärbt werden (fremde Alkaloïde, wie Morphin, Brucin, Strychnin, ferner organische Stoffe, z. B. Zucker). — 1 g des Chininsulfates muss sich in 7 ccm einer Mischung aus 2 Vol. Chloroform und 1 Vol. absolutem Alkohol unter kurzer Erwärmung auf 40—50° klar lösen; die Lösung muss auch nach dem Erkalten völlig klar bleiben. (Ungelöst würden hierbei bleiben Zucker, unorganische Salze; nach dem Erkalten würden sich ausscheiden Chinidinsulfat, Cinchoninsulfat.) 2 g Chininsulfat, welches bei 40—50°

völlig verwittert ist, übergiesse man in einem Probirrohre mit 20 ccm destillirtem Wasser und stelle das Ganze ½ Stunde lang unter häufigem Umschütteln in ein auf 60—65° erwärmtes Wasserbad. Hierauf setze man das Probirrohr in Wasser von 15° und lasse es, unter häufigem Schütteln, 2 Stunden lang darin stehen. Alsdann filtrire man durch ein aus bestem Filtrirpapier gefertigtes Filter von 7 cm Durchmesser, bringe 5 ccm des 15° zeigenden Filtrates in ein trocknes Probirröhrchen und mische allmählig Ammoniakflüssigkeit von 15° hinzu, bis der entstandene Niederschlag wieder klar gelöst ist. Hierzu sollen nicht mehr als 4 ccm Ammoniakflüssigkeit verbraucht werden. Die Prüfung soll einen ungehörig hohen Gehalt an Nebenalkaloïden, besonders Cinchonin nachweisen. Sie beruht auf folgenden Thatsachen: Chininsulfat ist in Wasser sehr viel schwieriger löslich als die Sulfate der sog. Nebenalkaloïde. Von den letzteren gehen daher sehr viel grössere Mengen in Lösung, welche zur Wiederauflösung der durch Ammoniak aus ihren Lösungen ausgeschiedenen freien Basen auch sehr viel grössere Mengen Ammoniak erfordern. Bei reinem Chininsulfat beträgt die zur Wiederauflösung erforderliche Menge Ammoniakflüssigkeit = 3,5 ccm.

Chininum bisulfuricum, $C_{20}H_{24}N_2O_2 . H_2SO_4 + 7H_2O$, bildet sich, wenn man Chininsulfat unter Zusatz von Schwefelsäure in Wasser löst und krystallisiren lässt. Es ist eigentlich das neutrale Salz. Es bildet weisse, glänzende, bittere Prismen, welche mit 11 Th. Wasser oder 32 Th. Spiritus bläulich fluorescirende, sauer reagirende Lösungen geben. Es schmilzt bei etwa 80° C. Durch Trocknen bei 100° C. darf es nicht mehr als 23% Wasser verlieren (die Theorie verlangt 22,99%). Wie alle Chininsalze zeige es die Thalleiochin-Reaction. Ist nicht mehr officinell.

Chininum ferro-citricum ist ein Gemenge von Ferrocitrat mit Chinincitrat, welches geringe Mengen von Ferricitrat enthält. Der Gehalt an Chinincitrat soll 13% betragen, was etwa 10% Chinin entspricht.

Anwendung. Chinin wirkt fäulniss- und gährungswidrig. Ist Specificum gegen Malaria-Erkrankungen, da es die Spirillen im Blute tödtet. Von den Salzen sind *Chininum hydrochloricum* und *bisulfuricum* leicht löslich, dagegen ist *Chininum sulfuricum* schwerlöslich, dasselbe wird aber durch einen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure *(Acidum sulfuricum dilutum)* in das Bisulfat verwandelt und dadurch ebenfalls leicht löslich.

Chinioïdinum. Aus den Mutterlaugen, welche bei Gewinnung der Chinaalkaloïde übrig bleiben, wird durch Natriumcarbonat oder Ammoniak ein dunkel gefärbter Niederschlag gefällt, welcher nach dem Auswaschen mit Wasser umgeschmolzen und meist in Stangenform als Chinioïdinum (oder amorphes Chinin) in den Handel kommt. Dasselbe ist kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch verschiedener amorpher Basen, die sich wahrscheinlich aus den krystallisirenden Alkaloïden im Verlaufe der Fabrikation erst bilden. Angeblich besteht das Chinioïdin aus amorphem Chinin, amorph. Chinidin, Chinizin, Cinchonidin gemengt mit unbekannten Farbstoffen. Es bildet dunkelbraune, harzartige, leichtzerbrechliche

Massen von glänzendem, muscheligem Bruch und bitterem Geschmack. Es ist in Wasser so gut wie unlöslich, löst sich dagegen leicht in angesäuertem Wasser, in Spiritus und in Chloroform. Ist in der Form der *Tinctura Chinioidini* (Fiebertinctur) namentlich Volksheilmittel gegen Fieber.

Strychnos-Basen.

Strychnin $C_{21}H_{22}N_2O_2$,
Brucin $C_{23}H_{26}N_2O_4$.

Diese beiden Alkaloïde kommen in den Samen und in anderen Theilen verschiedener Strychnosarten, namentlich in den Brechnüssen (von *Strychnos nux vomica*) und in den Ignatiusbohnen (von *Strychnos Ignatii*) vor.

Zur Darstellung extrahirt man gepulverte Brechnüsse mit heissem 50procentigem Alkohol, fällt aus der Lösung die Farbstoffe durch Bleiacetat, hierauf den Ueberschuss von Blei durch Schwefelwasserstoff und scheidet die Basen durch Magnesia ab. Aus dem entstandenen Niederschlage wird durch kalten Alkohol Brucin, durch heissen Alkohol Strychnin ausgezogen.

Strychnin, $C_{21}H_{22}N_2O_2$, krystallisirt in farblosen Prismen, schmeckt intensiv bitter und ist in Wasser, absolutem Alkohol und Aether nahezu unlöslich. In wässrigem Alkohol und in Chloroform ist es löslich. Mit 1 Aequivalent der Säuren bildet es neutrale Salze.

Reactionen. 1) Löst man ein Körnchen Strychnin in conc. Schwefelsäure und fügt dann ein angefeuchtetes Kryställchen Kaliumdichromat hinzu, so entstehen schön violette Farbenringe. 2) In Strychninsalzlösungen entsteht auf Zusatz von Sulfocyankalium (Rhodankalium) ein Niederschlag von sehr schön krystallisirtem Sulfocyanstrychnin.

Strychninum nitricum, $C_{21}H_{22}N_2O_2.HNO_3$, wird durch Auflösen von Strychnin in verdünnter Salpetersäure gewonnen. Es bildet farblose Krystallnadeln von stark bitterem Geschmack und löst sich in 90 Th. kaltem oder 3 Th. siedendem Wasser, ferner ist es in 70 Th. kaltem oder 5 Th. siedendem Spiritus löslich. Wird ein Körnchen dieses Salzes in siedende Salzsäure eingeworfen, so färbt es diese andauernd roth.

Prüfung. Mit Salpetersäure angerieben, darf es sich wohl gelb, nicht aber roth färben (Brucin, Morphin). Desgleichen darf es durch conc. Schwefelsäure nicht gefärbt werden (fremde Alkaloïde, Zucker). — Aus einer conc. wässrigen Strychninnitratlösung fällt Kaliumchromat rothgelbes

chromsaures Strychnin, welches auf Zusatz conc. Schwefelsäure violett gefärbt wird (s. oben).

Anwendung. Strychnin wirkt in kleinen Gaben erregend, in grösseren Gaben lähmend. Der Tod erfolgt meist durch Lähmung des Rückenmarks. Medicinisch wird ausschliesslich *Strychninum nitricum* angewendet. Grösste Einzelgabe 0,01 g, grösste Tagesgabe 0,02 g.

Brucin, $C_{23}H_{26}N_2O_4 + 4\,H_2O$, bildet farblose Prismen oder Tafeln, die an der Luft leicht verwittern. In Wasser ist es unlöslich, in Aether schwer löslich, in Alkohol aber leicht löslich. Durch conc. Salpetersäure wird es roth gefärbt. Es wird namentlich in der Trinkwasser-Analyse zum Nachweis der Salpetersäure benutzt.

Man löst ein Körnchen Brucin in conc. reiner Schwefelsäure und setzt dieser Lösung tropfenweise das zu untersuchende Wasser zu. Bei Anwesenheit von Salpetersäure entsteht schon bei den ersten Tropfen Rothfärbung. Wirkt ähnlich, aber schwächer als Strychnin; ist in Deutschland als Arzneimittel kaum im Gebrauch.

Veratrin kommt in der Nieswurz (von *Veratrum album*) und im Sabadillsamen (von *Veratrum Sabadilla*) vor. Zur Darstellung wird grob gepulverter Sabadillsamen mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgekocht und die filtrirten Colaturen nach dem Einengen mit Ammoniak versetzt. Der entstandene Niederschlag wird in Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt, nochmals mit Ammoniak gefällt und der erhaltene weisse Niederschlag getrocknet. — Es bildet ein lockeres weisses Pulver, welches in Wasser fast unlöslich ist, scharfen, aber nicht bitteren Geschmack besitzt und feuchtes rothes Lackmuspapier langsam bläut. Es löst sich in 4 Th. Spiritus und in 2 Th. Chloroform; etwas weniger löslich ist es in Aether. Diese Lösungen zeigen stark alkalische Reaction. Mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure giebt es Lösungen von stark bitterem und kratzendem Geschmack. In conc. siedender Salzsäure löst es sich mit rother Farbe. Mit 100 Th. conc. Schwefelsäure zusammengerieben, giebt es eine grünlichgelb fluorescirende Lösung, die bald kirschrothe Farbe annimmt. — Breitet man eine Lösung von Veratrin in conc. Schwefelsäure zu einer dünnen Schicht (auf einem Porzellanteller) aus und streut Zuckerpulver auf dieselbe, so entsteht ein Farbenspiel, das aus Gelb in Grün, schliesslich in Blau übergeht; nach einer Stunde etwa ist die Färbung verschwunden.

Veratrin characterisirt sich ausser den angegebenen Reactionen noch dadurch, dass es selbst in geringen Mengen die Schleimhäute stark afficirt, z. B. zu heftigem Niesen reizt. Daher Vorsicht!

Das officinelle Präparat besteht aus mehreren Basen; daher ist hier absichtlich keine Formel angeführt.

Anwendung. Insbesondere äusserlich, zu hautreizenden Salben.

Atropin, $C_{17}H_{23}NO_3$, ist in allen Theilen der Tollkirsche, *Atropa Belladonna*, enthalten. Zur Darstellung extrahirt man gepulverte Belladonnawurzel mit schwefelsäurehaltigem Wasser und dampft die Colaturen bis auf Sirupsdicke ein. Hierauf setzt man Kalihydrat bis zur deutlich alkalischen Reaction hinzu und schüttelt mit Aether wiederholt aus. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt das Atropin als amorphe Masse, die durch Auflösen in Alkohol und langsames Verdunsten desselben krystallinisch erhalten werden kann. Es bildet weisse bei 115° schmelzende Krystalle, die in etwa 300 Th. Wasser löslich sind; die Lösung schmeckt rein bitter. Beim Erhitzen mit Barytwasser oder Salzsäure zerfällt das Atropin in Tropasäure und Tropin.



$$\underset{\text{Atropin.}}{C_{17}H_{23}NO_3} + H_2O = \underset{\text{Tropin.}}{C_8H_{15}NO} + \underset{\text{Tropasäure.}}{C_9H_{10}O_3}$$

Neuerdings ist es aus diesen Körpern auch synthetisch dargestellt worden. Durch Kaliumpermanganat wird es zu Benzaldehyd oxydirt. Atropin ist optisch inactiv.

Reactionen. 1) Erwärmt man ein Körnchen Atropin mit conc. Schwefelsäure, bis die Lösung eben anfängt sich schwach zu bräunen, und fügt nun vorsichtig ein gleiches Vol. Wasser hinzu, so tritt ein hyacinthenartiger Geruch auf. 2) Die Atropinverbindungen wirken schon in grosser Verdünnung erweiternd auf die Pupille; am empfindlichsten hierfür ist das Katzenauge. 3) Dampft man etwas Atropin mit rauchender Salpetersäure zur Trockne, so erhält man einen gelben Rückstand, welcher durch Befeuchten mit alkoholischer Kalilauge violett wird (Vitali'sche Reaction).

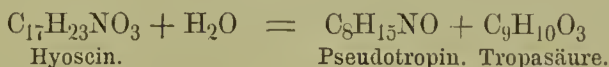
Atropinum sulfuricum, $(C_{17}H_{23}NO_3)_2 . H_2SO_4$, wird durch Eintragen von Atropin in eine erwärmte Mischung von 1 Th. Schwefelsäure und 3 Th. Alkohol bis zur genauen Neutralisation erhalten. Es ist ein weisses krystallinisches Pulver, das sich in gleichen Theilen Wasser oder in 3 Th. Spiritus zu neutral reagirender Flüssigkeit löst; in Aether oder Chloroform ist es unlöslich (Unterschied von der freien Base).

Prüfung. Erhitzt man 0,01 g im Reagensglase vorsichtig, bis weisse Nebel zu entweichen beginnen und darauf unter Zusatz von 1,5 g conc. Schwefelsäure bis zur beginnenden Bräunung, so soll sich auf raschen Zusatz von 2 g Wasser ein angenehmer, blumenartiger Geruch entwickeln. — Wirft man alsdann in die Flüssigkeit einen kleinen Krystall von Kaliumpermanganat, so muss Bittermandelölgeruch auftreten (s. oben). — Die wässrige Lösung werde wohl durch Natronlauge, nicht aber durch Ammoniak getrübt (fremde Alkaloïde) und muss noch bei einem Gehalt von 0,1 % des Salzes scharf und bitter schmecken (Zusätze von anderen organischen Substanzen, z. B. Zucker).

Hyoscyamin, $C_{17}H_{23}NO_3$, kommt neben Atropin in der Belladonna, im Bilsenkraute und anderen Solaneen vor. Es ist mit Atropin isomer und verhält sich chemisch ganz so wie dieses. Es unterscheidet sich vom Atropin durch die Eigenschaften des Golddoppelsalzes, ferner dadurch, dass es optisch activ und zwar linksdrehend ist (1⁰). — Im übrigen giebt es die eben für Atropin angegebenen drei Reactionen. Durch Erhitzen über seinen Schmelzpunkt hinaus oder durch Einwirkung von ätzenden Alkalien geht es in Atropin über.

Anwendung. Atropin und Hyoscyamin werden beide, in der Regel als Sulfate, hauptsächlich in der Augenheilkunde gebraucht. Sie erweitern die Pupille in Folge Lähmung des Oculomotorius. Innerlich nur selten und zwar als Narcotica. Grösste Einzelgabe 0,001. Grösste Tagesgabe 0,003, sowohl für Atropinsulfat wie für Hyoscyaminsulfat giltig.

Hyoscin, $C_{17}H_{23}NO_3$, neben Hyoscyamin und Atropin im Bilsenkraute und anderen Solaneen vorkommend und mit den genannten beiden Alkaloïden isomer. Es ist bisher noch nicht krystallisirt, sondern nur als Sirup erhalten worden. Es giebt gleichfalls die Reactionen, welche oben für Atropin angegeben waren. Es unterscheidet sich vom Atropin und Hyoscyamin dadurch, dass es beim Erhitzen mit Barytwasser in Pseudotropin und Tropasäure gespalten wird.



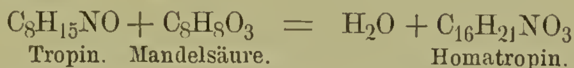
$$C_{17}H_{23}NO_3 + H_2O = C_8H_{15}NO + C_9H_{10}O_3$$

Hyoscin. Pseudotropin. Tropasäure.

Hyoscinum hydrobromicum, Hyoscinhydrobromid, $C_{17}H_{23}NO_3 . HBr + 3^1/_2 H_2O$, wird durch Neutralisiren von Hyoscin mit Bromwasserstoffsäure erhalten. Es ist in Wasser und Weingeist leicht löslich und giebt die Vitali'sche Reaction; s. bei Atropin.

Anwendung. Das Hyoscinhydrobromid wirkt äusserlich etwa wie Atropin, erweitert aber die Pupille schneller und energischer als dieses. Innerlich namentlich als Hypnoticum bei Geisteskranken. Grösste Einzelgabe 0,0005 g. Grösste Tagesgabe 0,002 g.

Homatropin, $C_{16}H_{21}NO_3$, oder Oxytoluyltropin wird erhalten, indem man Tropin (das Spaltungsproduct des Atropins) mit Mandelsäure bei Gegenwart von Salzsäure erhitzt.



$$C_8H_{15}NO + C_8H_8O_3 = H_2O + C_{16}H_{21}NO_3$$

Tropin. Mandelsäure. Homatropin.

Krystalle, bei etwa 95⁰ schmelzend. Das Homatropin giebt die Vitali'sche Reaction nicht mehr so deutlich wie Atropin und Hyoscyamin.

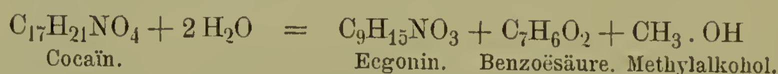
Homatropinum hydrobromicum, Homatropinhydrobromid, $C_{16}H_{21}NO_3 . HBr$, wird durch Sättigen von Homatropin mit Bromwasserstoffsäure erhalten und bildet ein weisses, geruchloses krystallinisches Pulver, welches die Vitali'sche Reaction nur vorübergehend giebt; s. bei Atropin.

Anwendung. In der Augenheilkunde an Stelle des Atropins, dem es vorgezogen wird, wenn es sich nur um kürzer dauernde Erweiterung der Pupille handelt.

Cocaïn, $C_{17}H_{21}NO_4$, kommt in den Cocablättern (von *Erythroxylon Coca* Lam.) natürlich vor.

Zur Darstellung werden die gepulverten Cocablätter, um die Base in Freiheit zu setzen, zunächst mit Sodalösung getränkt, alsdann getrocknet und hierauf mit Petroläther, Benzin oder Petroleum extrahirt. Die Auszüge, welche die freie Cocaïnbase enthalten, werden mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgeschüttelt. Die saure Lösung enthält das Cocaïn als schwefelsaures Salz. Durch Zusatz von Natriumcarbonat wird die freie Cocaïnbase gefällt und hierauf durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Farblose, prismatische Krystalle. Schmelzp. 98°. Bitterschmeckend, macht die Zungennerven vorübergehend gefühllos. Wird beim Erhitzen mit Salzsäure gespalten in: Benzoësäure, Methylalkohol und Ecgonin.



$$\underset{\text{Cocaïn.}}{C_{17}H_{21}NO_4} + 2\,H_2O = \underset{\text{Ecgonin.}}{C_9H_{15}NO_3} + \underset{\text{Benzoësäure.}}{C_7H_6O_2} + \underset{\text{Methylalkohol.}}{CH_3 . OH}$$

Aus diesen Spaltungsproducten kann es auch wieder aufgebaut werden (sog. synthetisches Cocaïn). Neben dem Cocaïn sind in den Cocablättern noch andere Basen enthalten, z. B. flüssige, noch ungenügend bekannte, welche als Hygrin zusammengefasst werden, ferner feste, welche als Coca-Nebenalkaloïde' bezeichnet werden und (wie das Isatropylcocaïn) zum Theil stark giftig sind.

Cocaïnum hydrochloricum, Cocaïnhydrochlorid, $C_{17}H_{21}NO_4 . HCl$, wird durch Neutralisiren von Cocaïn mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus Alkohol dargestellt. Farblose Krystalle, in Wasser und Weingeist leicht löslich; die Lösungen reagiren neutral. In der wässrigen Lösung erzeugt Quecksilberchlorid einen weissen, Jodlösung einen braunen, Kalilauge einen weissen Niederschlag (von freiem Cocaïn), welcher in Weingeist und in Aether leicht löslich ist.

Prüfung. Je 0,1 g des Cocaïnhydrochlorids sollen sich in 1 ccm conc. Schwefelsäure, ebenso in 1 ccm Salpetersäure ohne Färbung lösen. (Gelbe oder röthliche Färbung wird durch nicht näher bekannte Verunreinigungen verursacht.) — Man löse 0,1 g des Salzes in 5 ccm Wasser und füge 3 Tropfen verdünnte Schwefelsäure sowie 1 Tropfen einer 1 proc. Kaliumpermanganatlösung hinzu. Es darf innerhalb ½ Stunde keine Abnahme der Färbung bemerkbar sein. (Entfärbung würde bei Gegenwart von Nebenalkaloïden der Coca, besonders Cinnamylcocaïn erfolgen.) —

Anwendung. Cocaïnsalze wirken überall da anästhesirend, wo sie resorbirt werden. Man benützt daher das Cocaïnhydrochlorat besonders als locales Anästheticum z. B. auf Schleimhäuten, ferner durch subcutane Anwendung auch in tieferen Partien. Grösste Einzelgabe 0,05 g. Grösste Tagesgabe 0,15 g.

Physostigmin, $C_{15}H_{21}N_3O_2$, *Eserin*, kommt in den Calabarbohnen (von *Physostigma venenosum*) vor. Zur Darstellung wird das frisch bereitete alkoholische Extract der zerkleinerten Samen mit Natriumbicarbonat und Aether behandelt. Die ätherische Flüssigkeit wird verdampft, der Rückstand in verdünnter Schwefelsäure gelöst, alsdann mit Natriumbicarbonat versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Beim Abdestilliren des Aethers hinterbleibt die freie Base als harzige zähe Masse. Die Salze des Physostigmins zersetzen sich ungemein leicht unter Rothfärbung, namentlich durch den Einfluss des Lichts, besonders leicht auch, wenn ätzende oder kohlensaure Alkalien auf sie einwirken. Am beständigsten erweist sich noch die salicylsaure Verbindung. Im Gegensatze zum Atropin wirkt diese Base stark verengernd auf die Pupille.

Physostigminum salicylicum, $C_{15}H_{21}N_3O_2 . C_7H_6O_3$, erhält man durch Neutralisirung des amorphen Physostigmins mit Salicylsäure in wässriger Lösung und Abdunsten des Wassers über Schwefelsäure. Es kommt als Pulver oder in Krystallen im Handel vor; letztere Sorte ist vorzuziehen. Es löst sich in 150 Th. Wasser oder in 12 Th. Weingeist und hält sich in trockenem Zustande recht gut. Wässrige Lösungen jedoch nehmen unter Zersetzung sehr bald schon im zerstreuten Licht eine röthliche Färbung (unter Bildung von Rubreserin) an. —

Prüfung. Die wässrige Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid violett (Salicylsäure-Reaction), durch Jodlösung wird sie getrübt. — In conc. Schwefelsäure löst sich das Salz anfänglich farblos, die Lösung wird aber sehr bald gelb. Löst man ein kleines Kryställchen des Salzes in warmer Ammoniakflüssigkeit, so erhält man eine gelbroth gefärbte Flüssigkeit, welche beim Eindampfen einen blauen oder blaugrauen Rückstand giebt, welcher in Weingeist mit blauer Farbe löslich ist. Diese weingeistige Lösung wird beim Uebersättigen mit Essigsäure roth und zeigt starke Fluorescenz. Der obige Verdampfungsrückstand löst sich in wenig Schwefelsäure mit grüner Farbe, welche beim Verdünnen mit Weingeist in Roth übergeht, aber wieder grün wird, wenn der Weingeist verdunstet (Identitätsreaction).

Anwendung. Physostigminsalze verengern im Gegensatze zum Atropin etc. die Pupille. Die Verordnung von Physostigminsalz-Lösungen erfolgt „*ad vitrum nigrum*". Grösste Einzelgabe 0,001 g. Grösste Tagesgabe 0,003 g.

Pilocarpin, $C_{11}H_{16}N_2O_2$, kommt neben Jaborin in den Jaborandiblättern vor. Die Abscheidung der Base aus diesem Material geschieht nach einem complicirten Verfahren, dessen Beschreibung uns zu weit führen würde.

Pilocarpinum hydrochloricum, $C_{11}H_{16}N_2O_2 . HCl$, bildet farblose, hygroskopische Nadeln von bitterem Geschmack und schwach saurer Reaction, die in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Chloroform und Aether aber fast

unlöslich sind. In rauchender Salpetersäure lösen sie sich mit blassgrünlicher Färbung. Die verdünnte wässrige Lösung wird durch Ammoniak nicht getrübt, Natronlauge bringt nur in concentrirten Lösungen Trübung hervor. (Prüfung auf fremde Alkaloïde.)

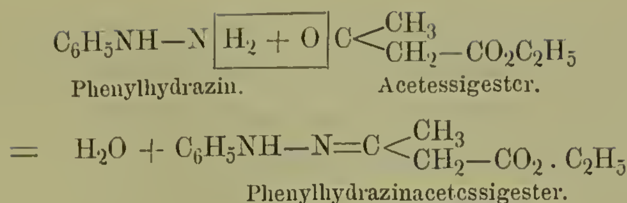
Anwendung. Pilocarpinsalze wirken sowohl innerlich als subcutan schweiss- und speicheltreibend. Grösste Einzelgabe 0,02 g. Grösste Tagesgabe 0,05 g.

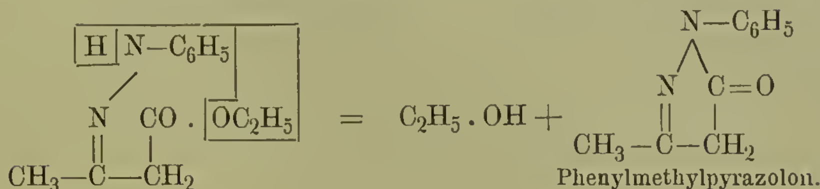
Künstliche Basen.

Der Umstand, dass die Alkaloide meist nur in geringen Mengen aus den betreffenden Pflanzen gewonnen werden können, dass ferner die Cultur vieler Alkaloïde liefernden Pflanzen an gewisse örtliche und andere Bedingungen geknüpft ist, dass endlich Naturkräfte, deren Wirkungen nicht abzuwenden sind, bisweilen den Ertrag erheblich reduciren, hat dazu geführt, dass die Chemiker, namentlich in den letzten Jahren, sich mit der Frage beschäftigten, ob die Alkaloïde nicht synthetisch, d. h. künstlich herzustellen seien. Der Erfolg, welchen man seiner Zeit mit der Herstellung künstlicher Farbstoffe gehabt hatte, liess diese Hoffnung als eine keineswegs unberechtigte erscheinen. Wenn sich dieselbe nun bisher noch nicht in dem gewünschten Maasse erfüllt hat, so ist doch schon heute mit Bestimmtheit vorauszusehen, dass die künstliche Herstellung aller natürlich vorkommenden Basen gelingen muss und nur noch eine Frage der Zeit ist, deren Lösung vielleicht schneller erfolgen wird, als es vorläufig den Anschein hat. Denn die bisherigen Versuche sind keineswegs fruchtlos geblieben; hat man vorläufig auch noch nicht gelernt, Chinin, Morphin künstlich herzustellen, so ist doch bereits die künstliche Darstellung des Coniins, des Cocaïns, des Atropins gelungen, auch ist man zu bisher unbekannten Verbindungen gelangt, welche gewissen Alkaloïden (z. B. Chinin) ungemein nahe stehen und, wie diese, ausserordentlich werthvolle Eigenschaften besitzen. Im Nachstehenden sollen nur die zur Zeit medicinisch wichtigen Basen dieser Art behandelt werden.

Antipyrin, Oxydimethylchinizin, Phenyldimethylpyrazolon, $C_{11}H_{12}N_2O$, 1882 von Knorr dargestellt.

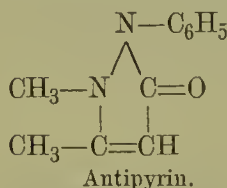
Darstellung. Phenylhydrazin wird mit Acetessigester erhitzt. Es bildet sich zunächst Phenylhydrazinacetessigester





welcher durch Abspaltung von Alkohol in Phenylmethylpyrazolon übergeht.

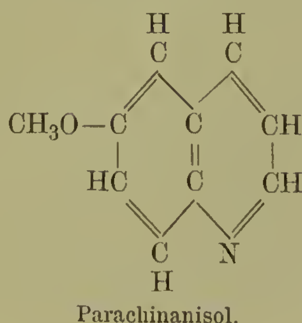
Durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Phenylmethylpyrazolon wird Phenyldimethylpyrazolon, d. i. Antipyrin gebildet.

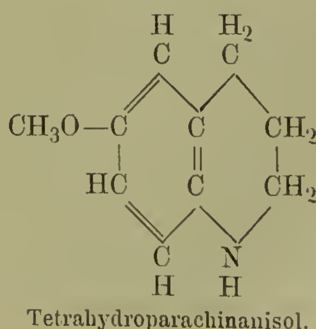


Antipyrin bildet farblose, fast geruchlose Krystalle, welche in Wasser leicht löslich sind. Schmelzp. 113°. Die wässrige Lösung giebt mit Gerbsäure reichliche Fällung von gerbsaurem Antipyrin, mit rauchender Salpetersäure bezw. salpetriger Säure grüne Färbung oder grüne Krystalle von Isonitrosoantipyrin, beim Erhitzen geht diese Färbung in Folge weiter gehender Zersetzung in Roth über. — Durch Eisenchlorid entsteht in der wässrigen Lösung tiefrothe Färbung, welche durch Schwefelsäure in Hellgelb übergeht.

Thallin, $C_9H_{10}N(OCH_3)$, Tetrahydroparachinanisol.

Zur Darstellung wird ein Gemenge von Paranitroanisol $C_6H_4(NO_2)O \cdot CH_3$ und Paraamidoanisol $C_6H_4(NH_2) \cdot OCH_3$ mit Glycerin und Schwefelsäure erhitzt. Es bildet sich Parachinanisol, welches durch Reduction mit nascirendem Wasserstoff in Tetrahydroparachinanisol verwandelt wird.





Die freie Thallinbase bildet farblose, bei 42° schmelzende Krystalle. Characteristisch für das Thallin ist die Grünfärbung, welche seine Lösungen durch Einwirkung von Eisenchlorid erfahren. Der Name „Thallin“ ist von ϑάλλος = grüner Zweig abgeleitet.

Thallinum sulfuricum, Thallinsulfat $(C_{10}H_{13}NO)_2 . H_2SO_4 + 2H_2O$. Wird durch Sättigen von Thallin mit Schwefelsäure dargestellt. Gelblich weisses, krystallinisches Pulver, in 7 Th. kaltem Wasser löslich. Die wässrige Lösung reagirt sauer. In ihr erzeugt Kalilauge eine milchige Trübung (von freier Thallinbase), welche durch Schütteln mit Aether verschwindet. Eisenchlorid erzeugt in der wässrigen Lösung Grünfärbung. In conc. Schwefelsäure löst es sich ohne Färbung. Diese Lösung wird durch etwas Salpetersäure sofort tiefroth, nach einiger Zeit gelbroth gefärbt.

Anwendung. Thallinsulfat wurde vorübergehend als Antipyreticum angewendet, wegen zu grosser Gefährlichkeit aber verlassen. Gegenwärtig wird es auf Grund seiner antiseptischen Eigenschaften äusserlich gegen Gonorrhöe angewendet. Grösste Einzelgabe 0,5 g. Grösste Tagesgabe 1,5 g.

Eiweissstoffe.

Mit dem Namen Eiweisskörper oder -stoffe, Albumine, Proteïnsubstanzen bezeichnet man eine grosse Gruppe von Substanzen, welche im Pflanzen- und Thierkörper weit verbreitet sind und aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff bestehen. Ihre genaue empirische, wie auch die nähere Zusammensetzung ist zur Zeit noch unbekannt, weil sich der Untersuchung der Eiweissstoffe die Schwierigkeiten in den Weg stellen, dass diese Substanzen mit verschwindenden Ausnahmen nicht krystallisiren, auch nicht ohne Zersetzung flüchtig sind, zudem durch die meisten Operationen Umwandlungen erleiden, so dass man niemals sicher ist, noch die ursprüngliche bezw. unveränderte Substanz unter den Händen zu haben. Endlich haften ihnen auch stets schwer zu beseitigende Beimengungen an (z. B. Salze), welche gleichfalls einen nicht unwesentlichen Einfluss auf ihre Eigenschaften ausüben.

Die Gewebe des thierischen Organismus bestehen zum grössten Theile aus Eiweissstoffen, welche theils in festem Zustande (z. B. die Muskeln), zum Theil in flüssiger Form auftreten, so dass man die Gewebe des Thierkörpers ansehen kann als bestehend aus geformtem, festem Eiweiss, welches mit flüssigem Eiweiss (den Gewebssäften) durchtränkt ist. Die Säfte bezw. Flüssigkeiten des

thierischen Organismus enthalten fast durchweg Eiweiss. Frei von Eiweiss sind bisher im normalen Zustande nur befunden worden: Harn, Schweiss und Thränenflüssigkeit.

Auch in jeder pflanzlichen Zelle besteht der Protoplasmaleib aus Eiweiss und der ganze Assimilationsvorgang ist an Eiweiss gebunden, daher sind bei den Pflanzen auch am eiweissreichsten die das Wachsthum und die Assimilation besorgenden lebenskräftigen Zellen; in grösster Menge kommt das Eiweiss bei den Pflanzen in vielen Samen vor.

Die Fähigkeit, Eiweiss aus einfachen Stoffen zu bilden, kommt nur den Pflanzen, nicht auch den Thieren zu. Unter den letzteren entnehmen die Pflanzenfresser ihren Eiweissbedarf direkt dem Pflanzenreiche, die Fleischfresser nehmen das gleiche Eiweiss indirekt, auf dem Umwege durch das Thierreich, auf.

Die Zusammensetzung der einzelnen Eiweissstoffe ist von verschiedenen Forschern verschieden gefunden worden und zwar:

Kohlenstoff . .	50—55 Proc.	Schwefel . .	0,4— 5,0 Proc.
Wasserstoff . .	6,8—7,3 „	Sauerstoff .	22,8—24,1 „
Stickstoff . . .	15,2—18,2 „		

Schon daraus ergiebt sich, dass die einzelnen Eiweissstoffe nicht gleich zusammengesetzt, insbesondere nicht isomer sind; aus diesem Grunde hat auch die Aufstellung einer allgemeinen Eiweissformel keine Berechtigung. Soviel aber ist sicher, dass das Eiweissmolekül sehr gross ist, d. h. aus vielen Atomen besteht. Auch die nachstehend aufgeführten, bestbegründeten Eiweissformeln dürften der Wahrheit nur relativ nahe kommen: $C_{216} H_{338} N_{54} S_3 O_{68}$ (Liebig), $C_{72} H_{112} N_{18} SO_{22}$ (Lieberkühn), $C_{180} H_{278} N_{44} S_2 O_{60}$ (Mulder).

Eine Anzahl von Eiweisskörpern ist in Wasser löslich, eine andere unlöslich, doch sind die meisten stark quellbar, weshalb Eiweisslösungen von Manchen nur als hohe Quellungsstadien des Eiweisses angesehen werden. Unter 40° C. oder im luftverdünnten Raume lassen sich Eiweisslösungen in der Regel ohne Veränderung eintrocknen. Der vorher gelöst gewesene Körper bildet dann meist eine gelbliche, hornähnliche Masse. Einzelne Eiweissstoffe lassen sich sogar, ohne Veränderung zu erleiden, bis zum Sieden ihrer wässrigen Lösung erhitzen, andere dagegen werden schon bei 50° unlöslich und scheiden sich als Gerinnsel oder als elastische Massen ab. Ob beim Koaguliren nur eine Aenderung des Zustands oder eine Aenderung der Zusammensetzung stattfindet, ist noch nicht

entschieden. In wasserfreiem Zustande können die meisten Eiweisskörper, ohne Aenderung zu erleiden, auf 100° erhitzt werden. Die natürlich vorkommende Eiweisslösung, ebenso die aus trockenem Eiweiss künstlich bereitete wässrige Auflösung diffundiren beide nicht; dagegen diffundirt das Umwandlungsprodukt des Eiweisses, das „Pepton".

Die Peptone besitzen fast die nämliche procentische Zusammensetzung der Eiweisskörper, daher vermuthet man, dass sie aus diesen lediglich durch Wasseraufnahme entstehen. Eiweiss wird in Pepton verwandelt: 1) durch Pepsin in saurer Lösung, 2) durch Trypsin in schwach alkalischer Lösung, 3) durch Erhitzen mit Wasser auf 150°, 4) durch anhaltendes Kochen mit stark verdünnten Säuren oder Alkalien.

Beim anhaltenden Kochen mit Salzsäure oder 50 proc. Schwefelsäure werden alle Eiweisskörper gelöst und geben als Spaltungsprodukte neben noch nicht näher erforschten Substanzen: Ammoniak und eine Reihe von Amidosäuren und amidartigen Körpern, z. B. Leucin = Amidocapronsäure $C_6H_{13}NO_2$; Tyrosin = Paraoxyphenyl-α-amidopropionsäure $C_9H_{11}NO_3$; Asparaginsäure = Amidobernsteinsäure $C_4H_7NO_4$, Glutaminsäure = $C_5H_9NO_4$, Phenyl-α-amidopropionsäure = $C_9H_{11}NO_2$. Conc. Salpetersäure führt die Eiweisskörper in gelbe Xanthoproteïnsäure über, durch Kaliumpermanganat entsteht bei gewöhnlicher Temperatur Oxyprotsulfonsäure (Maly). Neben den vorstehend aufgeführten Verbindungen entstehen bei der Zersetzung von Eiweissstoffen noch Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure (und die Aldehyde dieser Säuren), ferner Benzoësäure und Benzaldehyd.

Mit verdünnten wässerigen Alkalien in der Kälte gemischt entstehen die sogen. Alkalialbuminate. Durch Einwirkung conc. Alkalien werden die Eiweissstoffe schon in der Kälte, schneller beim Erhitzen unter Bildung von Schwefelalkalien (Alkalisulfiden) und Ammoniak zersetzt, daher bilden Eiweissstoffe in einer Mischung von Bleiacetat und viel Natron- oder Kalilauge beim Erhitzen dunkles Schwefelblei.

Beim Schmelzen der Eiweissstoffe mit Kali- oder Natronhydrat entsteht Wasserstoff, zugleich ein widerwärtiger Geruch nach Indol, C_8H_7N, und Skatol, C_9H_9N, ausserdem werden neben anderen Produkten Leucin und Tyrosin gebildet.

Beim Erhitzen der Eiweisskörper für sich tritt bei 130° Zer-

setzung ein; sie färben sich zunächst gelb, dann braun, dann schwarz, blähen sich stark auf.

Es entweicht Wasser, Ammoniak, Schwefelammonium, Kohlensäure; bei stärkerem Erhitzen entstehen Kohlenwasserstoffe, organische Basen und im Rückstand verbleibt eine schwerverbrennliche Kohle (Blut- oder Knochenkohle). An der Luft erhitzt, verbrennen sie unter Verbreitung eines Geruches nach versengten Vogelfedern und Hinterlassung schwerverbrennlicher Kohle.

Die wässrige Lösung der Eiweisskörper dreht die Ebene des polarisirten Lichtes nach links (1^0), doch ist das spez. Drehungsvermögen für die verschiedenen Eiweissarten ein verschiedenes.

Reaktionen: Alle gelösten Eiweisskörper werden gefällt durch:

Bleiacetat, neutral,	Silbernitrat,
„ basisch,	Kupfersulfat,
Mercuronitrat,	Ferrichlorid,
Mercurichlorid [1]),	Pikrinsäure,
Trichloressigsäure,	Carbolsäure,
Chloralhydrat,	Ferrocyanwasserstoffsäure [2]),
Conc. Mineralsäuren (besonders HNO_3 und HPO_3).	Ferricyanwasserstoffsäure [2]),

Für das Eintreten einer Fällung ist auch wichtig die Gegenwart oder Abwesenheit von Salzen. So z. B. fällen Essigsäure und Ortho-Phosphorsäure allein die Eiweissstoffe in der Kälte nicht, wohl aber bei gleichzeitigem Zusatz conc. Lösungen von Kochsalz oder Natriumsulfat. — Viele Eiweissstoffe werden überhaupt schon durch conc. Salzlösungen allein ausgefällt. So fällt eine conc. Ammoniumsulfatlösung alle Eiweissstoffe mit Ausnahme der Peptone.

Durch Verbrennen der Eiweissstoffe mit Natronkalk wird aller Stickstoff als Ammoniak in Freiheit gesetzt; in der nämlichen Form wird der Stickstoff der Eiweisskörper auch bei der Bestimmung nach Kjeldahl quantitativ abgespalten.

Von anderen Reaktionen der Eiweissstoffe seien noch folgende erwähnt:

1. Mit wenig Kupfersulfat und überschüssiger Natronlauge entsteht blauviolette Lösung, die durch Erhitzen röther wird. (Biuretreaktion.)
2. Jodlösung färbt alle Eiweissstoffe je nach der Concentration gelb bis braun.

---

[1]) Der Niederschlag ist in Kochsalz löslich.

[2]) Bei Gegenwart von Essigsäure.

3. Millon's Reagens giebt beim Erwärmen auf 60° rosenrothe Färbung. (Wird auch von Carbolsäure und anderen Substanzen hervorgebracht.)
4. Fröhde's Reagens (Lösung von Molybdänsäure in Schwefelsäure) färbt sich durch Eiweissstoffe schön dunkelblau (in Folge Reduktion, die aber auch durch andere reducirende Agentien bewirkt wird, z. B. Morphin).
5. Mit wenig Zucker und viel conc. Schwefelsäure gemischt, entsteht intensiv rothe Färbung, die aber auch von gallensauren Salzen hervorgebracht wird.

Eintheilung der Eiweissstoffe. Nach der älteren Einteilung unterschied man a) Albumine, koaguliren beim Erhitzen ihrer Lösung. b) Caseine, koaguliren nicht durch Erhitzen, wohl aber durch Säuren und Fermente. c) Fibrine, nur innerhalb des Organismus in löslicher Form bekannt.

Gegenwärtig klassificirt man die Eiweissstoffe zunächst in thierische und pflanzliche, von denen übrigens die letzteren wenig gut durchforscht sind. Als Unterabtheilungen haben die von Hoppe-Seyler aufgestellten wohl zur Zeit ziemlich allgemeine Gültigkeit erlangt. Der letztere unterscheidet:

I. *Albumine.* Sie sind in Wasser leicht löslich und werden nicht gefällt: durch sehr verdünnte Säuren, durch kohlensaure Alkalien, conc. Salzlösungen. Dagegen werden sie gefällt: durch Erhitzen auf 70—75° C., durch starke Mineralsäuren, durch Salze der schweren Metalle und durch die oben angegebenen allgemeinen Fällungsmittel. Concentrirte Mineralsäuren im Ueberschuss wandeln sie in Acidalbumine, Aetzalkalien in Alkalialbuminate um. Solche Albumine finden sich als:

a) Serumalbumin im Blutserum, Lymphe, Chylus, Milch, serösen Transsudaten etc. Wird durch Schütteln der wässerigen Lösung mit Aether nicht koagulirt, aber durch mit Salzen (NaCl, Na_2SO_4) gesättigte verdünnte Säuren (als Acidalbumin) gefällt.

b) Eieralbumin (das Albumin des Arzneibuches) wird in der wässerigen Lösung durch Aether langsam koagulirt. Durch conc. Salzsäure wird es gefällt. Die schwachsalzsaure Lösung wird durch viel Wasser gefällt, der Niederschlag löst sich nur schwer in Wasser.

c) Muskelalbumin, in geringer Menge in den Muskeln enthalten, gerinnt schon bei 46—47°, ist jedoch weniger gut gekannt.

II. *Globuline*[1]). Sie sind in Wasser nicht, aber in neutralen (5—10 proc.) Salzlösungen ($NaCl$, $MgSO_4$, nicht aber Na_2CO_3) löslich und gerinnen beim Erhitzen auf 75°. Die Lösungen in Neutralsalzen werden durch Zusatz von viel Wasser gefällt, desgleichen durch Sättigen mit Magnesiumsulfat.

a) Vitellin, das Eiweiss des Eidotters; wird durch Kochsalz nicht gefällt. Die möglichst concentrirte Lösung in 10 proc. Kochsalzlösung gerinnt bei 70—75°.

b) Myosin, Haupteiweissstoff der Muskeln, leicht löslich in Kochsalz- oder Salmiaklösung, wird aber beim Sättigen mit diesen Salzen ausgefällt.

c) Serumglobulin, Paraglobulin, fibrinoplastische Substanz, Serumcaseïn, das Globulin des Blutserums, ist in Wasser unlöslich, in verdünnten Salzlösungen leicht löslich. Durch Sättigen mit Magnesiumsulfat, sowie durch wiederholtes Sättigen mit Kochsalz wird es abgeschieden.

d) Fibrinogen, derjenige Eiweissbestandtheil des Blutes, welcher das Gerinnen desselben veranlasst. Giebt mit Serumglobulin und Fibrinferment Ausscheidung von Fibrin. Wird durch Sättigen seiner Lösung mit Kochsalz ausgefällt.

III. *Fibrine* sind im Organismus nicht präformirt enthalten, sondern entstehen erst bei der Gerinnung von Blut, Lymphe, Chylus etc. als elastische zähe Massen, unlöslich in Wasser, in feuchtem und noch frischem Zustande in Salzlösungen ($NaCl$, KNO_3), noch stärker in verdünnten Säuren aufquellend, in natürlichem oder künstlichem Magensafte leicht löslich. Bei 75° unter Schrumpfung koagulirend und dann im Magensafte schwer löslich.

IV. *Acidalbumine* entstehen durch Einwirkung sehr verdünnter Salzsäure auf Albumine oder Globuline, ebenso bei der Auflösung irgend eines Eiweissstoffes in starker Mineralsäure, als Zwischenprodukte bei der Einwirkung von Pepsin + Salzsäure auf gelöste oder koagulirte Eiweissstoffe, endlich bei der Behandlung der Albumine oder Globuline mit gewissen Metallsalzen ($FeCl_3$, $HgCl_2$). Sie sind unlöslich in Wasser und in neutralen Salzlösungen, leicht löslich in sehr verdünnter Salzsäure und in Sodalösung und werden aus diesen Lösungen durch vorsichtiges Neu-

[1]) Zuerst in der Krystalllinse (= globulus) aufgefunden und nach dieser benannt.

tralisiren, ebenso aus der sauren Lösung durch Sättigen mit Kochsalz ausgeschieden. Durch Aetzalkalien werden sie in Albuminate übergeführt. Jedem genuinen Eiweisskörper entspricht wahrscheinlich ein besonderes Acidalbumin.

Syntonin, aus todtenstarrem Muskelfleisch erhalten, ist das Acidalbumin des Myosins.

V. *Albuminate* (Alkali-Albuminate) entstehen beim Behandeln von Eiweissstoffen mit ätzenden Alkalien. Sie sind in verdünnten Säuren löslich und werden aus diesen Lösungen durch starke Säuren, ebenso durch Neutralsäuren gefällt. In Wasser sind sie nicht ganz unlöslich, in heissem Alkohol ziemlich löslich.

Milch-Caseïn ist das in der Kuhmilch enthaltene Albuminat.

VI. *Koagulirte Eiweissstoffe* entstehen aus den (I—V) aufgeführten, löslichen, durch Erhitzen, Fällen mit Alkohol etc. Sie sind unlöslich in Wasser, kaum löslich in verdünnten Säuren (aber quellbar) und in Sodalösung. Durch Pepsin + Salzsäure werden sie zunächst in Acidalbumine, dann in Peptone übergeführt.

VII. *Hemialbumosen, Albumosen,* Propeptone enstehen als Zwischenglied zwischen Acidalbuminen und Peptonen bei Einwirkung von Pepsin + Salzsäure auf Eiweiss. Löslich in Wasser, leichtlöslich in Säuren, Alkalien und Salzen und in diesen Lösungen durch Erhitzen zum Sieden nicht gerinnend, dagegen fällbar durch Essigsäure (oder Salzsäure) + Ferrocyankalium, ebenso durch Essigsäure bei gleichzeitiger Sättigung mit Salzen ($NaCl$, $MgSO_4$). Conc. Salpetersäure erzeugt einen Niederschlag, der sich beim Erwärmen unter Gelbfärbung löst, beim Erkalten wieder erscheint. Giebt schon in der Kälte die Biuretreaktion.

VIII. *Peptone* sind die Endprodukte der Einwirkung von Pepsin in saurer oder Trypsin in alkalischer Flüssigkeit auf Eiweissstoffe, aus denen sie auch bei der Fäulniss entstehen. Sie sind in Wasser leicht löslich und werden weder durch Essigsäure + Ferrocyankalium, noch durch Essigsäure + Kochsalz, noch durch Salpetersäure, wohl aber durch Mercurichlorid, Gerbsäure und Phosphorwolframsäure gefällt. Sie geben die Millon'sche und die Biuretreaktion. Durch Erhitzen auf 130—140^0 geht trocknes Pepton in Hemialbumose über.

IX. *Amyloid*, pathologisch in Leber, Nieren, Milz auftretend, ist unlöslich in Wasser, wird durch Jod mahagonibraun, durch Jod und Schwefelsäure violett bis blau.

Im pflanzlichen Organismus sind bisher aufgefunden worden:

1. Pflanzen-Albumine, noch nicht rein dargestellt, aber beim Erhitzen der weissen Pflanzensäfte sich abscheidend (z. B. bei der Extraktdarstellung).
2. Pflanzen-Globuline verhalten sich wie die thierischen, doch sind sie in reinem Wasser etwas löslich. Das Globulin des Kürbis und der Paranuss können krystallisirt erhalten werden.
3. Pflanzen-Fibrine. Hierher gehören die sogen. Kleberproteïnstoffe, welche sich bei der Darstellung des Klebers aus den im Mehl ursprünglich vorhandenen Globulinen bilden.
4. Pflanzen-Albuminate. Hierher gehören die sogen. Pflanzencaseïne, das Legumin.
5. Koagulirte Pfanzeneiweissstoffe entsprechen in ihrem Verhalten im Allgemeinen der analogen Klasse der thierischen Eiweissstoffe.

Den vorstehend aufgeführten wahren Eiweissstoffen stehen chemisch und physiologisch nachstehende Gruppen nahe:

Nucleoalbumine. Dieselben enthalten neben den den Eiweissstoffen eigenthümlichen Elementen noch Phosphor und bisweilen Eisen. Sie werden bei der Verdauung durch Pepsin + Salzsäure in Peptone und Nucleïne gespalten. Hierher sind zu rechnen: Vitellin, Milch-Caseïn und Gallenmucin.

Nucleïne. Unter diesem Namen versteht man phosphorhaltige, den Eiweisskörpern nahestehende Substanzen, welche durch Pepsin + Salzsäure nur schwierig verändert werden. Sie sind äusserst verbreitet in thierischen und pflanzlichen Organen, insbesondere in den Zellkernen enthalten und zerlegen sich beim Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren in Eiweiss und Phosphorsäure (z. B. die Nucleïne des Eidotters und der Milch) oder in Eiweiss, Phosphorsäure und Hypoxanthin (z. B. die Nucleïne der Hefe, des Eiters und der kernhaltigen rothen Blutkörperchen). Die Nucleïne sind unlöslich in Alkohol und Aether, wenig löslich oder unlöslich in Wasser, verdünnten Mineralsäuren neutralen Salzlösungen, dagegen löslich in Alkalilaugen.

Proteïde sind den Eiweissstoffen nahestehende Substanzen, welche

bei der Spaltung neben einem Eiweisskörper noch einen andern Stoff liefern, welcher nicht Eiweiss ist.

a) Es werden gespalten in Eiweiss und Kohlehydrate: Mucin, Metalbumin und Paralbumin. Mucin ist ein Bestandtheil vieler Secrete und Excrete, ferner im Bindegewebe und in vielen Drüsen enthalten. Unlöslich in Wasser, aber darin stark quellbar. Durch Zusatz von Kochsalz erfolgt Lösung, die letztere schäumt beim Schütteln und ist fadenziehend. Durch Essigsäure und Mineralsäure wird Mucin gefällt, der Niederschlag ist unlöslich im Ueberschuss von Essigsäure.

Die verschiedenen Mucine sind chemisch verschieden zusammengesetzt.

Metalbumin (Pseudomucin) ist in Ovarialcysten aufgefunden worden. Die wässrige Lösung koagulirt nicht beim Kochen und wird durch Essigsäure + Ferrocyankalium nicht gefällt.

Paralbumin wird gegenwärtig als ein Gemenge von Eiweiss mit Metalbumin angesehen.

b) Es werden gespalten in Eiweiss und Farbstoffe: Die Blutfarbstoffe oder Hämoglobine.

Oxyhämoglobin. Auf diese Verbindung lassen sich alle sog. Blutfarbstoffe zurückführen.

Zur Darstellung wird defibrinirtes Blut mit dem 10fachen Volumen einer Kochsalzlösung versetzt, welche aus 1 Vol. gesättigter Kochsalzlösung und 10 Vol. Wasser besteht. Man sammelt die zu Boden sinkenden Blutkörperchen, versetzt sie mit 2 Vol. Wasser und schüttelt mit einem gleichen Volumen Aether. Der Aether, welcher Cholesterin etc. aufgenommen hat, wird abgehoben und die wässrige Lösung filtrirt. Durch Versetzen der letzteren mit 1/4 Vol. eiskaltem Alkohol scheidet sich das Oxyhämoglobin in der Kälte in Form mikroskopischer Krystalle ab.

Die aus dem Blute verschiedener Thierarten abgeschiedenen Oxyhämoglobine haben abweichende Zusammensetzung. Die Krystalle lösen sich in Wasser zu einer blutrothen Flüssigkeit, welche vor dem Spectral-Apparat zwei characteristische Absorptionstreifen giebt. — Oxyhämoglobin ist eine lose Verbindung von Hämoglobin und Sauerstoff. Der Sauerstoff kann ihm schon im Vacuum oder durch Verdrängung mittels eines indifferenten Gases (z. B. Stickstoff) entzogen werden, wobei das Oxyhämoglobin in Hämoglobin übergeht. Durch Erwärmen auf 60—70° zerfällt das Oxyhämoglobin in Eiweiss und Hämatin.

Hämoglobin (reducirtes Hämoglobin) kommt im venösen Blute vor und entsteht aus Oxyhämoglobin durch Fäulniss oder

durch Reduction. Zur Reduction benutzt man am besten Schwefelammonium. Das Hämoglobin characterisirt sich durch ein, zwischen den beiden Oxyhämoglobinstreifen liegendes, breites Absorptionsband. Durch Schütteln mit Luft geht es wieder in Oxyhämoglobin über.

Methämoglobin ist in gewissen pathologischen Fällen im Harn enthalten. Zeigt in alkalischer Lösung 3 Absorptionsstreifen und giebt durch Reduction mit Schwefelammonium das Spectrum des Hämoglobins. Das Methämoglobin enthält wahrscheinlich ebensoviel Sauerstoff wie das Oxyhämoglobin, aber der Sauerstoff ist im Vacuum nicht abspaltbar, daher fester gebunden.

Kohlenoxyd-Hämoglobin, eine molekulare Verbindung von Kohlenoxyd und Hämoglobin, entsteht durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf Oxyhämoglobin (unter Verdrängung des Sauerstoffs) oder Hämoglobin. Das Spectrum ist ähnlich demjenigen des Oxyhämoglobins, aber es geht durch Schwefelammonium nicht in dasjenige des Hämoglobins über.

Hämatin entsteht durch Einwirkung von Säuren auf Blut. Amorphes, braunschwarzes Pulver, unlöslich in Wasser, schwerlöslich in verdünnten Säuren, leicht löslich in Alkalien. Alkalische Hämatinlösungen geben einen, saure Hämatinlösungen vier characteristische Absorptionsstreifen.

Hämin ist das gut krystallisirende salzsaure Hämatin (Teichmannsche Krystalle), dessen Bildung namentlich zum Nachweise von Blut benutzt wird:

Man bringt auf einen Objectträger etwas Blut, eine Spur Kochsalz und einige Tropfen Eisessig, legt ein Objectglas auf und erwärmt vorsichtig über einer sehr kleinen Flamme nahezu bis zum Sieden des Eisessigs. Von Zeit zu Zeit prüft man bei 300facher Vergrösserung. Falls Blut vorlag, zeigen sich im Gesichtsfelde sehr characteristische, braunrothe rhombische Krystalle mit scharf begrenzten Flächen.

Albuminoide.

Hierunter werden den Eiweissstoffen nahestehende Substanzen verstanden, welche sich in keine der vorigen Gruppen unterbringen lassen. Sie geben weder mit Salpetersäure noch mit Essigsäure + Ferrocyankalium Fällungen und werden durch Pepsin + Salzsäure nur schwierig angegriffen.

Leimsubstanzen. Man nennt „Collagene“ jene Gewebe der Wirbelthiere, welche beim anhaltenden Kochen mit Wasser in

Leim verwandelt werden. Die Muttersubstanz der leimgebenden Gewebe heisst „Collagen". Solche Gewebe sind namentlich das eigentliche Bindegewebe, und die intercellulare Substanz der Sehnen, Bänder, Knochen und der Elfenbeinsubstanz der Zähne.

Die Leimsubstanzen bestehen aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel. Ueber ihre nähere chemische Zusammensetzung ist nur wenig bekannt. Sie quellen in kaltem Wasser und geben mit heissem Wasser Lösungen, welche bei genügender Concentration in der Kälte wieder erstarren. Durch anhaltendes oder wiederholtes Kochen, ebenso durch verdünnte Säuren und manche Salze, z. B. Chlorzink, geht die Eigenschaft des Leims, beim Erkalten zu erstarren, wieder verloren. — Die aus verschiedenen Ausgangsmaterialien gewonnenen Leimarten führen zum Theil verschiedene Namen, ausserdem verhalten sie sich auch gegen Reagentien verschieden. Alle Leimarten geben mit Gerbstoff unlösliche Verbindungen. Durch Trypsin oder Pepsin + Salzsäure entstehen aus den Leimarten die Leimpeptone.

Knochenleim, *Glutin.* Knochen werden zunächst durch Extraction mit Schwefelkohlenstoff entfettet, hierauf zur Auflösung der Knochenerde (Calciumcarbonat und Calciumphosphat) mit Salzsäure behandelt. Durch anhaltendes Kochen des Rückstandes mit Wasser erhält man eine Leimlösung, welche nach dem Erstarren in flache Tafeln geschnitten wird. Durch das Trocknen der letzteren werden die bekannten Leimtafeln erhalten.

Knochenleim geht mit Gerbsäure und Quecksilberchlorid unlösliche Verbindungen ein; durch Alaun oder Bleizucker wird er nicht gefällt.

Gelatine, *Gelatina,* heisst mit besonderer Sorgfalt aus Geweben junger Thiere dargestellter, farbloser, geruchloser und fast geschmackloser Leim.

Chondrin, aus den Knochentheilen verschiedener Thiere durch Auskochen mit Wasser erhalten, früher als eine besondere Leimart angesehen, ist ein Gemenge von Glutin mit einem Eiweissstoff.

Elastin bildet die Grundsubstanz des elastischen Gewebes. Es ist gelblichweiss, in feuchtem Zustande sehr elastisch. Es löst sich selbst in siedender Essigsäure nicht auf; in ätzenden Laugen löst es sich unter Zersetzung.

Keratinsubstanzen, Hornsubstanzen. Dieselben haben chemisch ähnliche Zusammensetzung wie die Leimsubstanzen und bilden die Grundlage der thierischen Epidermis und der ihr morpho-

logisch nahestehenden Gebilde (Nägel, Haare, Federn, Hörner, Hufe). Sie sind unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren oder verdünnten Alkalien. Durch conc. Alkalien werden sie unter Zersetzung gelöst. Durch Erhitzen mit Wasser auf 158—180 ^{0} gehen sie unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff in Lösung. Durch Pepsin + Salzsäure werden sie kaum angegriffen.

Keratin, *Keratinum.* Zur Darstellung werden geschabte Federspulen durch Aether entfettet, darauf mit Pepsin + Salzsäure behandelt, um alles „Verdauliche" zu entfernen. Der Rückstand wird unter Erhitzen in Eisessig gelöst und die durch Glaswolle filtrirte Lösung auf Glastafeln getrocknet. Bräunlichgelbes Pulver. Die Lösung in Eisessig oder conc. Ammoniakflüssigkeit wird zum Keratiniren von Pillen (*Pilulae keratinatae,* Dünndarmpillen) benutzt.

Dem Keratin stehen nahe das Spongin, d. i. die Gerüstsubstanz des Badeschwammes und das Sericin, d. i. der Seidenleim.

Nicht organisirte Fermente.

Bei der Gährung hatten wir als Fermente eine Anzahl meist organisirter Körper (Pilzformen) kennen gelernt, welche namentlich auf die Zuckerarten, bezw. Kohlenhydrate Gährung erregend einwirken. Ausser den dort besprochenen organisirten Fermenten erübrigt es noch, einige nicht organisirte Stoffe mit fermentativen Eigenschaften kennen zu lernen, und zwar verstehen wir unter fermentativer Wirkung nicht nur die Verwandlung von Stärke in Zucker, sondern auch die der Eiweisskörper in Peptone. Die nicht organisirten Fermente werden „Enzyme" genannt.

Diastase ist in keimender Gerste enthalten. Zur Darstellung wird gekeimte Gerste geschroten und mit dem doppelten Gewicht Wasser von 20 ^{0} C. extrahirt. Die filtrirte Colatur versetzt man mit dem doppelten Volumen Alkohol und reinigt den erhaltenen, aus Diastase bestehenden Niederschlag durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Fällen mit Alkohol. Das Trocknen geschicht bei 40 ^{0} C. — Die Diastase ist ein weissliches, amorphes Pulver, das in Wasser löslich, in Spiritus unlöslich ist. — Sie besitzt die Eigenschaft, Stärke in Dextrin und Zucker umzuwandeln. Bekannt ist ihre medicinische Anwendung namentlich als Zusatz zu Malzextract (Malzextract mit Diastase).

Invertin. Wird aus dem wässrigen Auszuge gewisser Hefearten durch Alkohol als weisses Pulver gefällt und hat die Eigenschaft, Rohrzucker in Dextrose und Lävulose zu spalten.

Ptyalin ist ein im Speichel enthaltenes Ferment, welches gleichfalls die Eigenschaft hat, Stärke in Zucker umzuwandeln; es ist daher für die Verdauung von Bedeutung.

Pepsin ist ein im Magensafte der Warmblüter enthaltenes und von den Labdrüsen abgesondertes Ferment. Die Darstellung geschieht fabrikmässig nach verschiedenen Verfahren, als beste Sorte gilt die vom Schwein und Kalb gewonnene. Der Magensaft wird mechanisch durch Abkratzen der Magenwandung gesammelt und dann verschiedenen Reinigungsverfahren unterworfen. Die medicinische Verwendung des Pepsins beruht darauf, dass es Eiweissstoffe in lösliche Peptone umzuwandeln (zu verdauen) vermag. Doch geschieht dies nur bei Anwesenheit von freier Säure, am besten Salzsäure, in neutraler oder alkalischer Flüssigkeit wirkt es nicht verdauend. In den Handel gelangt das Pepsin meist mit Dextrin, Milchzucker u. a. Stoffen vermischt. Als 100procentiges bezeichnet man ein Pepsin, welches unter Beihülfe von Salzsäure im Stande ist, das 100fache seines Gewichtes an gekochtem Eiweiss aufzulösen.

Prüfung. Ein feines, fast weisses und fast geruch- und geschmackloses Pulver, das in Wasser nicht klar löslich ist. Auf Zusatz von Salzsäure wird die Lösung klarer. — Von einem Ei, welches 10 Minuten in kochendem Wasser gelegen hat, wird das erkaltete Eiweiss durch ein zur Bereitung von grobem Pulver bestimmtes Sieb gerieben. 10 g dieses zerkleinerten Eiweisses werden mit 100 ccm Wasser von 50° und 10 Tropfen Salzsäure gemischt und hierauf 0,1 g Pepsin zugefügt. Wird das Gemisch unter wiederholtem Durchschütteln 1 Stunde bei 45° stehen gelassen, so muss das Eiweiss bis auf wenige weissgelbliche Häutchen gelöst sein. Da hier 1 g Pepsin = 100 g Eiweiss lösen soll, so ist ein sog. 100procentiges Pepsin verlangt.

Pancreatin wird aus dem Inhalt der Bauchspeicheldrüse (Pancreasdrüse) gewonnen und kommt in fester und in flüssiger Form im Handel vor. Es hat die Fähigkeit, in saurer, neutraler oder alkalischer Flüssigkeit Eiweisskörper zu lösen (peptonisiren), ferner soll es Stärke in Zucker umwandeln und Fette emulgiren. Das im Pancreatin enthaltene Ferment führt in reinem Zustande den Namen Trypsin.

Papaïn, *Papayotin,* ist im Safte von *Carica Papaya* (Cucurbitaceen) enthalten. Zur Darstellung wird der frische, colirte Saft im Vacuum eingeengt und mit Alkohol gemischt. Der entstehende Niederschlag wird durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigt und bei niederer Temperatur getrocknet. Es ist ein amorphes weisses Pulver, welches die Fähigkeit hat, Eiweiss in saurer, neutraler oder alkalischer Flüssigkeit zu lösen (verdauen, peptonisiren). Die Anwendung dieser Substanz zu Pinselungen bei Diphtherie bezweckt die Lösung der Beläge. Die wässrige Lösung des Papaïns ist leicht zersetzlich.

Emulsin, in den Samen der Mandeln enthalten, hat die Fähigkeit, das Amygdalin in Zucker, Blausäure und Bittermandelöl (Benzaldehyd) zu spalten. Durch Erhitzen über 70° verliert es seine Wirkung.

Myrosin, im Samen des schwarzen Senfes enthalten, spaltet das myronsaure Kalium in Zucker, Allylsenföl und saures Kaliumsulfat.

Qualitative Analyse.

Die chemische Analyse ist ein specieller Zweig der angewandten Chemie. Ihr Ziel ist die Zerlegung zusammengesetzter Körper und die Ermittelung der einfacheren Bestandtheile derselben. Wird bei der Analyse nur auf die Art der Bestandtheile Rücksicht genommen, so ist die Analyse eine qualitative; geschieht die Ermittelung der Bestandtheile einer Substanz jedoch zugleich auch mit Rücksicht auf deren Vorhandensein nach Maass oder Gewicht, so ist die Analyse eine quantitative. Vorläufig soll in den Kreis unserer Betrachtungen nur die qualitative Analyse gezogen werden. —

Die Ausführung der qualitativen Analyse geschieht im Allgemeinen in der Weise, dass man den zu untersuchenden Körper mit in ihrer Wirkung bekannten Stoffen (den Reagentien) zusammenbringt und aus den dabei entstehenden, deutlich wahrnehmbaren Veränderungen (Reactionen) auf das Vorhandensein, oder aus dem Ausbleiben solcher Veränderungen auf die Abwesenheit bestimmter Körper oder Körperklassen schliesst. — Es ist nach dem Gesagten ganz selbstverständlich, dass Analysen nur dann mit Erfolg werden ausgeführt werden können, wenn sich der Untersuchende eine genaue Kenntniss der Reagentien nach ihren Eigenschaften und ihren Wirkungen verschafft hat. Hierzu genügt nicht etwa eine blosse theoretische Kenntniss der einschlägigen Reactionen, es ist vielmehr absolut erforderlich, dass jeder Analysirende sämmtliche Reactionen vorher practisch selbst angestellt hat. Nicht in allen Fällen nämlich tritt eine Reaction, welche für einen Körper angegeben ist, mit absoluter Sicherheit ein; sehr oft ist es nöthig, eine ganze Reihe von Bedingungen zu schaffen, durch welche erst der Eintritt der Reaction ermöglicht ist. Diese genaue Kenntniss der näheren Umstände, unter welchen eine Reaction stattfindet, lässt sich nur durch practische Uebung erreichen; aus diesem

Grunde ist diesem Abschnitt die Besprechung der allgemeinen Chemie vorangestellt. Am Schlusse jedes einzelnen der vorbesprochenen Elemente sind die für dieses und seine wichtigsten Verbindungen characteristischen Reactionen angegeben; des Lernenden unumgängliche Pflicht ist es, diese Reactionen wiederholt anzustellen, ihre Bedingungen zu ermitteln und die gemachten Erfahrungen im Gedächtniss festzuhalten. Einige Beispiele werden das oben Gesagte zweckmässig erläutern. — Schwefelwasserstoff fällt aus sauren Antimonlösungen rothes Schwefelantimon; es ist jedoch damit nicht gesagt, dass beim Ausbleiben dieses Niederschlages die Abwesenheit von Antimonverbindungen bewiesen wäre. Der geübte Chemiker weiss, dass das Schwefelantimon in starker Salzsäure löslich ist, dass also bei Anwesenheit von viel Salzsäure ein solcher Niederschlag überhaupt nicht entstehen kann. Er wird daher bei Untersuchung auf Antimonverbindungen in stark sauren Flüssigkeiten die Hauptmenge der Säure vorher entweder durch Verdampfen verjagen, oder durch Neutralisiren mit Alkali unschädlich machen. — Kali- oder Natronhydrat fällen aus Zinksalzlösungen weisses Zinkhydroxyd $Zn(OH)_2$; da sich jedoch dieser Niederschlag in einem Ueberschuss des Kali- oder Natronhydrates auflöst, so könnte trotz Anwesenheit einer Zinkverbindung die Flüssigkeit klar bleiben, wenn man auf einmal eine bedeutende Menge dieser Alkalien zusetzte. Der Analytiker muss sich daher bewusst sein, dass er in diesem Falle das Reagens mit der grössten Vorsicht zuzusetzen hat. — Weinsäure giebt mit Kaliumsalzen einen weissen Niederschlag von saurem Kaliumtartrat. Indessen ist zur Bildung dieser Verbindung das Vorhandensein eines Ueberschusses von Weinsäure erforderlich, da das neutrale Kaliumtartrat zu den leichtest löslichen Körpern gehört. Analoge Verhältnisse lassen sich fast bei allen Reactionen beobachten.

Bei einer Analyse kann es sich entweder blos darum handeln, die Anwesenheit oder Abwesenheit eines bestimmten Körpers zu erweisen oder aber festzustellen, welche Zusammensetzung eine beliebige Substanz hat. Der erstere, einfachere Fall wird sich meist erledigen lassen, indem man die für den betreffenden Körper angegebenen Reactionen anstellt; ist beispielsweise festzustellen, ob Natriumsulfat Chloride enthält, so wird ein auf Zusatz von Silbernitrat entstehender weisser, in Salpetersäure unlöslicher, in Ammoniak aber löslicher Niederschlag uns in einfachster Weise darüber Aufschluss geben. Viel verwickelter gestaltet sich die

Sache aber, wenn man eine Substanz von unbekannter Zusammensetzung auf ihre einzelnen Bestandtheile zu prüfen hat. Es würde ausserordentlich mühevoll sein, in roher empyrischer Weise Reactionen auf ihre möglichen Bestandtheile anzustellen, auch würde dies Verfahren nicht das gewünschte Resultat geben, da in vielen Fällen eine Reaction die andere verdeckt. Unter diesen Umständen lässt sich das gesteckte Ziel nur durch eine auf wissenschaftlicher Grundlage basirende, streng geregelte Untersuchung erreichen, welche es sich zur Aufgabe macht, sämmtliche Bestandtheile eines Körpers mit unzweideutiger Gewissheit zu ermitteln und dabei möglichst keinen zu übersehen. Wäre der Anfänger einer solchen Aufgabe gegenüber sich selbst überlassen, so würde er sehr bald zu der Erkenntniss kommen, dass diese eine ungemein schwierige und nur bei der genauesten Kenntniss der Eigenschaften der in Frage kommenden Elemente und ihrer Verbindungen zu lösen ist. Durch die Arbeit eines Jahrhunderts ist sie jedoch wesentlich erleichtert worden, indem Forschung und Praxis ihre Erfahrungen zu Wegweisern vereinigt haben, an deren Hand sich das Ziel relativ leicht erreichen lässt. Ein solcher Wegweiser wird ein Gang für die chemische Analyse genannt. Der Gang ist nicht etwa ein Verfahren, das unter allen Umständen eingehalten werden muss, es ergiebt sich das schon daraus, dass es verschiedene Gänge giebt, es ist nur eine Anleitung, wie man eine Analyse erfahrungsmässig practisch ausführt. Der Geübte wird sehr bald erkennen, dass es oft nicht nachtheilig, in vielen Fällen sogar zweckmässig ist, eine planmässige Aenderung sich zu gestatten, für den Anfänger aber wird ein rationeller Gang stets eine sichere Stütze sein.

Die systematische Untersuchung einer Substanz pflegt im Allgemeinen in zweierlei Weise, nämlich auf trockenem und auf nassem Wege vorgenommen zu werden. Die erstere, auf trockenem Wege vorgenommene Untersuchung wird, weil sie der Untersuchung auf nassem Wege meist vorausgeht, wohl auch als Vorprüfung bezeichnet. Die Vorprüfungen sind ein integrirender Bestandtheil einer Untersuchung; in richtiger Weise angestellt, geben sie stets wichtige Fingerzeige und sind geradezu als Ergänzung der Analyse auf nassem Wege anzusehen. Manche Elemente, z. B. Cobalt, die bei der Analyse auf nassem Wege leicht entgehen, werden durch die Vorprüfung mit unzweifelhafter Sicherheit festgestellt.

I. Vorprüfungen.

Ist das Untersuchungsobject eine trockene Substanz, so kann dieselbe direct zur Anstellung der Vorprüfungen benutzt werden. Lösungen werden auf dem Wasserbade oder Luftbade zur Trockne gedampft, die Vorprüfungen werden dann mit dem trockenen Rückstand angestellt.

a) Flammenfärbungen.

Viele Körper, in eine nicht leuchtende Flamme (Bunsen'scher Gasbrenner oder Spiritusflamme) gebracht, ertheilen dieser eine characteristische Färbung. Zur Anstellung dieser Versuche eignen sich, wie die Praxis ergeben hat, am besten die Chloride der betreffenden Elemente, weil sie die flüchtigsten Verbindungen derselben sind. Zur Ausführung befeuchtet man einen gut ausgeglühten, nicht zu starken Platindraht, der an seinem oberen Theile ösenförmig gebogen ist, mit conc. Salzsäure und bringt in die Oese etwas von der zu untersuchenden Substanz. Man hält nun das Drahtende mit der Substanz in die Flamme und beobachtet eine etwa entstehende Färbung derselben. Bei Mischungen von verschiedenen Substanzen kann man gewisse Bestandtheile, namentlich wenn ihre Chloride verschiedene Flüchtigkeit besitzen, bei einiger Uebung leicht erkennen. So ist z. B. die grüne Baryumflamme noch lange sichtbar, wenn die Chloride der übrigen Elemente schon längst verflüchtigt sind. Die gelbe Natriumflamme verdeckt oft andere Färbungen, z. B. die violette Kaliumflamme. In diesem Falle kann die letztere trotzdem erkannt werden, wenn man die Flamme durch ein Cobaltglas oder Indigoprisma, welche das gelbe Natriumlicht zurückhalten, betrachtet.

Es färben die nicht leuchtende Flamme:

Gelb	*Rothgelb*	*Roth*	*Violett*	*Grün*	*Gelbgrün*	*Blau*
Natrium.	Calcium.	Strontium, Lithium.	Kalium.	Kupfer, Borsäure, Phosphorsäure [1]).	Baryum.	Blei, Arsen, Antimon.

Der Platindraht ist vor jedem Versuche gut auszuglühen und am besten in ein conc. Salzsäure enthaltendes Reagirrohr getaucht anfzubewahren.

b) Verhalten der Metalloxyde gegen Phosphorsalz oder Borax.

Einige Metalloxyde ertheilen Glasflüssen eine characteristische Färbung. Derartige Glasflüsse stellt man her, indem man an die Oese eines nicht zu starken, glühenden Platindrahtes etwas Phosphorsalz oder Borax befestigt

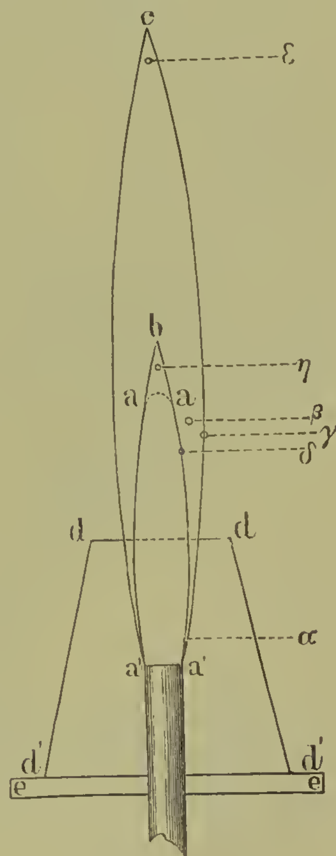
[1]) Liegen Salze der Borsäure oder Phosphorsäure vor, so müssen diese zur Erreichung der grünen Färbung mit conc. Schwefelsäure befeuchtet werden.

und das Anhaftende in der Flamme zu einem durchsichtigen Glase schmilzt. Bringt man nun von der zu untersuchenden Substanz etwas auf die farblose, durch Erwärmen erweichte Perle und setzt dieselbe nach einander der Oxydations- oder Reductionsflamme einer Gas- oder Spiritusflamme aus, so ergeben sich die in nachstehender Tabelle angeführten Färbungen der Perle. Diese Reactionen beruhen darauf, dass das Phosphorsalz ($PO_4HNaNH_4 . 4 H_2O$) beim Erhitzen metaphosphorsaures Natrium (PO_3Na) liefert, welches sich mit gewissen Metalloxyden zu gefärbten Doppelverbindungen vereinigt, z. B. $PO_3Na + CuO = PO_4NaCu$. Aehnlich wie Phosphorsalz verhält sich der Borax.

Am besten eignet sich zu diesen Versuchen die beistehend abgebildete Gasflamme eines Bunsen'schen Brenners.

Die drehbare Hülse e trägt, um des Flackern der Flamme zu vermeiden-den Kamin d′ d. Man regulirt den Luftzutritt in der Weise, dass die leuchtende Spitze a b a entsteht. In einer solchen Flamme lassen sich nachstehende Hauptheile unterscheiden.

Fig. 26.



1) Der dunkle Kegel á a a á, welcher das mit Luft gemengte noch nicht brennende Leuchtgas enthält.

2) Der Flammenmantel á e á b, welcher aus dem brennenden, mit Luft gemengten Leuchtgase besteht, und an diesem die leuchtende Spitze a b a.

In diesen Theilen der Flamme liegen folgende sechs Reactionsräume.

1) Die Flammenbasis α, der kälteste Theil der Flamme, weil er der Abkühlung von allen Seiten, besonders auch durch den Brenner, am meisten ausgesetzt ist.

2) Der Schmelzraum β besitzt die höchste Temperatur, weil er gleichweit von den äusseren und inneren abkühlenden Schichten entfernt ist.

3) Der untere Oxydationsraum γ neben dem Schmelzraum am äusseren Saume der Flamme. Der Sauerstoff der Luft hat Zutritt zu diesem Theil der Flamme und wirkt oxydirend auf die dort befindlichen glühenden Körper.

4) Der obere Oxydationsraum ε wirkt aus gleichem Grunde oxydirend.

5) Der untere Reductionsraum bei δ enthält die unvollständigen Verbrennungsproducte des Leuchtgases; in diesen Theil der Flamme gebrachte Körper werden theils von diesen, theils vom Leuchtgase selbst reducirt.

6) Der obere Reductionsraum η, die leuchtende Spitze, enthält glühende Kohlepartikelchen, welche die reducirenden Wirkungen dieses Theiles der Flamme bedingen.

Farbe der Perlen	Mit Phosphorsalz in der Oxydationsflamme	Mit Phosphorsalz in der Reductionsflamme	Mit Borax in der Oxydationsflamme	Mit Borax in der Reductionsflamme
Blau.	Cobalt, Kupfer (k.).	Cobalt.	Cobalt, Kupfer (k.).	Cobalt.
Grün.	Chrom (k.), Kupfer (h.).	Chrom (k.).	Chrom, Kupfer (h.).	Chrom, Eisen.
Violett.	Mangan.		Mangan.	
Roth.	Eisen (h. st. g.), Niekel (h.).	Eisen (h.), Kupfer (k. st. g.).	Eisen (h.), Niekel.	Kupfer (k.).
Gelb.	Eisen (h.), Silber (h.), Nickel (k.).	Eisen (h.).	Eisen.	
Grau (trübe).		Silber, Blei, Wismuth, Antimon, Cadmium, Zink, Nickel.		Silber, Blei, Wismuth, Antimon, Cadmium, Zink, Nickel.
Farblos.	Alkalien, Erden, Quecksilber, Blei, Wismuth, Antimon, Cadmium, Zink, Zinn; Kieselsäure giebt Skelett.	Alkalien, Erden, Mangan, Zinn; Kieselsäure giebt Skelett.	Alkalien, Erden, Quecksilber, Silber, Blei, Wismuth, Antimon, Cadmium, Zink, Zinn; Kieselsäure ohne Skelett.	Alkalien, Erden, Mangan, Zinn; Kieselsäure ohne Skelett.

k. = kalt, h. = heiss, st. g. = stark gesättigt.

c) Erhitzen im Glasröhrchen.

Man bringt die Substanz in ein einseitig zugeschmolzenes Glasröhrchen von schwer schmelzbarem Glase (Kaliglas) und erhitzt. Es können sich dabei nachstehende Reactionen ergeben, die zu den angegebenen Schlüssen berechtigen.

1) Es verkohlen: Die meisten organischen Substanzen, meist unter Entwickelung brenzlich riechender Dämpfe.

2) Es schmelzen: Die meisten Salze der Alkalien und viele Salze der alkalischen Erden.

3) Es sind flüchtig: Wasser, Jod, Schwefel, Verbindungen des Ammoniak, Quecksilber und Arsen; die flüchtigen Producte sind mit Lackmuspapier auf ihre Reaction zu untersuchen. Auf Quecksilberkügelchen ist mit der Lupe zu fahnden.

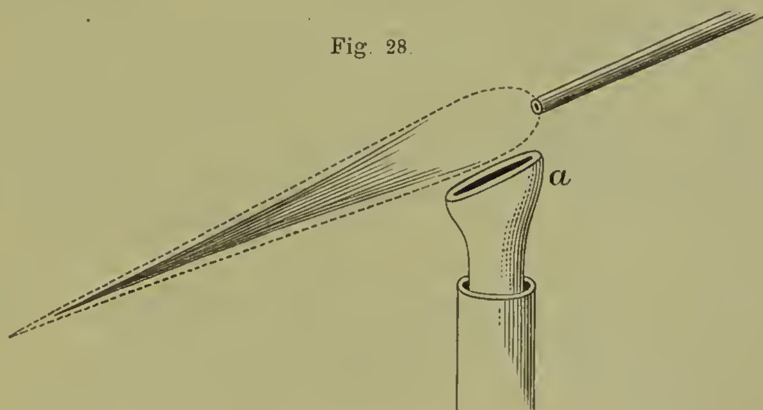
d) Verhalten vor dem Löthrohr auf Kohle.

Das Löthrohr besteht aus einem Rohr a mit dem Mundstück b, einem kleinen Hohlraum (Windkasten) c d, dem Ansatz f g h, der bei h gewöhnlich eine Platinspitze trägt. Die Anwendung des Löthrohres beruht darauf, dass man mit Hülfe dieses Instrumentes die Flamme auf einen beliebigen Punkt hin wirken lassen kann; dabei hat man es vollkommen in der Hand, die Flamme oxydirend oder reducirend einwirken zu lassen und zwar auf Phosphorsalzperlen, auf Substanzen auf Platinblech, am häufigsten jedoch auf Körper, denen ein Stück Holzkohle zur Unterlage dient. Mit diesem Instrument bläst man nun gegen eine Flamme. Gasflammen lässt man am besten mit Hülfe eines Einsatzes aus einem schiefen Spalt a austreten. Will man reducirend wirken, so bläst man nur schwach, indem man die Spitze des Löthrohres an den äusseren Rand der Flamme bringt (Fig. 28). Hat man dagegen die Absicht, oxydirend zu wirken, so hält man das Löthrohr etwas tiefer in die Flamme (Fig. 29) und bläst kräftiger. Die Wirkung der Reductionsflamme wird durch die Kohle unterstützt; ausserdem pflegt man die Substanz bisweilen noch mit Reductionsmitteln, z. B. Cyankalium, zu mischen. Das Löthrohrblasen erfordert eine gewisse Uebung. Es gelingt am besten, wenn man die Backen aufgeblasen erhält und zugleich durch die Nase ruhig athmet. Die Ausführung der Löthrohrproben geschieht in der Weise, dass man mittelst eines Messers in ein Stück lockere Holzkohle ein kleines Grübchen bohrt und

Fig. 27.



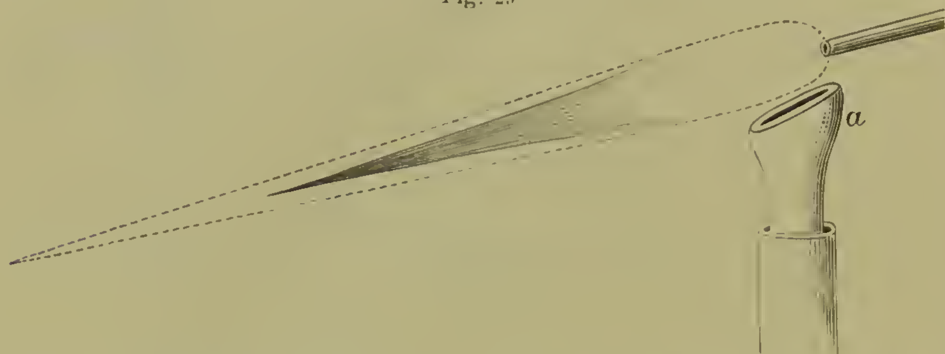
Fig. 28.



in dieses die Substanz entweder unvermischt oder mit Soda oder mit Soda + Cyankalium gemischt einbettet. Um das Verstäuben zu vermeiden, pflegt man die Substanz, bezw. das Gemenge, vorher mit etwas Wasser zu einer steifen Paste anzurühren. Man lässt nun mittelst des Löthrohres die Oxydationsflamme, bezw. die Reductionsflamme einwirken, bis die Masse in dem Grübchen gleichmässig geschmolzen ist. Nach dem Erkalten sticht man die Schmelze heraus, löst sie durch sanftes Reiben in einem Mörser auf, schwemmt Kohlepartikelchen

durch Aufgiessen von Wasser weg und sucht am Boden des Mörsers etwaige Metallkörner, die dann durch Hämmern auf Dehnbarkeit oder Sprödigkeit geprüft werden. Einige Metalle geben bei der Oxydation flüchtige Oxyde; dieselben lagern sich beim Löthrohrblasen als Beschläge in der Umgebung

Fig. 29



des Grübchens auf der Kohle ab. Die Farbe und Flüchtigkeit oder Nichtflüchtigkeit derselben giebt meist einen sicheren Aufschluss über die Natur der vorliegenden Metalle. Um etwa erhaltene Metallkörner zu identificiren, behandelt man sie auf der Kohle mit der Oxydationsflamme und zieht dann mit Berücksichtigung der Dehnbarkeit oder Sprödigkeit der Metallkörner aus der Farbe und der Flüchtigkeit oder Nichtflüchtigkeit der Beschläge Schlüsse auf die Art des Metalles. Alle Schwefelverbindungen geben beim Glühen mit Soda vor dem Löthrohr auf Kohle eine „Hepar" genannte Schmelze. In dieser ist der Schwefel als Natriumsulfid Na_2S enthalten. Bringt man eine solche Schmelze mit einem Tropfen Wasser auf eine blanke Silbermünze, so entsteht ein brauner Fleck von Schwefelsilber.

Es geben beim Glühen mit Soda oder Soda + Cyankalium im Reductionsfeuer:

Hepar	Knoblauchgeruch	Metallkorn mit Beschlag	
		Metall spröde.	Metall dehnbar.
Alle Schwefelverbindungen.	Die meisten Arsenverbindungen	Antimon, Beschlag weiss, flüchtig. Wismuth, Beschlag braungelb.	Blei, Beschlag gelb.
Metallkorn ohne Beschlag		**Beschlag ohne Metallkorn**	**Gefärbte Schmelze**
Metall dehnbar, glänzend.	Metall grau, unschmelzbar, magnetisch.		
Silber, Zinn } weiss. Kupfer roth.	Eisen, Nickel, Cobalt.	Zink weiss, heiss gelb, beim Erkalten wieder weiss. Cadmium braunroth.	Chrom gelb, Mangan grün.

Als Ergänzung dieser Proben pflegt man die Substanz mit Cobaltnitrat befeuchtet auf der Kohle stark zu glühen. Man bekommt durch diese Reaction namentlich über einige Elemente, z. B. Thonerde, Magnesia, Aufschluss, die bei der vorhergehenden Operation sich nicht bestimmen liessen. Auch erhaltene Beschläge pflegt man mit Cobaltnitrat befeuchtet zu glühen. Dadurch wird z. B. der aus Zinkoxyd bestehende Beschlag aufs Schärfste erkannt.

Es geben beim starken Glühen mit Cobaltnitratlösung befeuchtet auf Kohle:	Blaues Glas	Blaue, unschmelzbare Masse	Grüne Masse	Fleischrothe Masse
	Phosphorsaure, kieselsaure und borsaure Alkalien.	Thonerde, Kieselerde, Silicate, Phosphorsaure Erden.	Zinkoxyd (gelbgrün), Zinnoxyd (blaugrün), Antimonoxyd (schmutzig grün).	Magnesia.

e) Verhalten der trockenen Substanz beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure.

Man bringt die trockene Substanz in ein trockenes Reagirglas, übergiesst sie mit dem 3—4fachen Vol. conc. Schwefelsäure und beobachtet sorgfältig die etwa auftretenden Erscheinungen. Findet in der Kälte keine Reaction statt, so erwärmt man gelinde. Aus den etwa auftretenden Erscheinungen lassen sich folgende Schlüsse ziehen.

I. Farblose, geruchlose Gase oder Dämpfe.

Sauerstoff aus Superoxyden, aus chromsauren und übermangansauren Salzen. Ein glimmender Holzspahn brennt in diesem Gase mit lebhafter Flamme.

Kohlensäure aus Carbonaten und Oxalaten. Ein glimmender Holzspahn erlöscht; das in Kalkwasser geleitete Gas erzeugt eine Trübung.

Kohlenoxyd aus oxalsauren, ameisensauren, blausauren, ferro- und ferricyanwasserstoffsauren Salzen. Brennt entzündet mit bläulicher Flamme.

II. Farblose, riechende Gase oder Dämpfe.

Salzsäure aus Chloriden; bildet mit Ammoniak dichte Nebel.

Cyanwasserstoff aus Cyanverbindungen riecht nach Bittermandelöl, brennt mit violetter Flamme.

Salpetersäure aus salpetersauren Salzen. Saures Gas. Auf Zusatz von Kupferschnitzeln oder Ferrosulfat entwickeln sich braunrothe Dämpfe.

Schweflige Säure aus schwefligsauren oder unterschwefligsauren Salzen. Riecht stechend, bleicht feuchtes Lackmuspapier. Ein glimmender Holzspahn erlöscht in dem Gase.

Schwefelwasserstoff aus Sulfiden. Riecht unangenehm und schwärzt Bleipapier.

III. Gefärbte Gase oder Dämpfe.

Braunrothe: Oxyde des Stickstoffes, N_2O_3 oder NO_2 aus salpetrigsauren Salzen. Ferner Brom aus Bromverbindungen; in letzterem Falle wird Stärkelösung gelb gefärbt.

Gelbgrüne: Aus unterchlorigsauren Salzen wird Chlor frei, welches Indigo entfärbt. Aus chlorsauren Salzen entsteht Cl_2O_4, welches namentlich auf Zusatz von etwas Zucker heftig explodirt.

Violette: Jod aus fast allen Jodverbindungen. Die Dämpfe bläuen mit Stärkekleister befeuchtetes Papier.

Die bei diesen Vorproben sich ergebenden Resultate werden sorgfältig notirt. Der Geübte wird in den meisten Fällen wichtige Schlüsse aus den erhaltenen Resultaten ziehen, aber auch dem minder Vertrauten werden sie werthvolle Fingerzeige geben. So sind z. B. die grüne Flamme der Baryumverbindungen, die violette Kaliumflamme, die blaue Cobaltperle, das dehnbare Metallkorn und der gelbe Beschlag des Bleies, ferner die grüne Färbung des Zinkbeschlages mit Cobaltnitrat oder die grüne Manganschmelze so characteristische Reactionen, dass man kaum zu Irrthümern gelangen wird. In zweifelhaften Fällen aber erhält man einen Fingerzeig, dass man auf gewisse Verbindungen besonders aufmerksam zu suchen hat. Erhielt man z. B. bei den Flammenreactionen eine purpurrothe Flammenfärbung, so wird man auf Strontium- und auf Lithiumverbindungen geradezu fahnden. Nach Abschluss der Vorprüfungen schreitet man dann zu der Analyse auf nassem Wege.

II. Analyse auf nassem Wege.

Ist die zu untersuchende Substanz eine Lösung, oder in Wasser löslich, so unterwirft man ihre wässrige Lösung direct dem nachfolgenden systematischen Gange. Ist sie jedoch in Wasser unlöslich, — man ersieht dies daraus, dass man einen kleinen Theil mit Wasser auskocht und einige Tropfen des Filtrates auf dem Platinblech verdampft, wobei in diesem Falle kein Rückstand hinterbleibt — so unternimmt man mit einer kleinen Probe Auflösungsversuche, d. h. man versucht dieselbe mit Salzsäure, Salpetersäure, schliesslich mit Königswasser in Lösung zu bringen. Dabei ist es Regel, dass alle Substanzen — Metalle ausgenommen — vorher so fein als möglich gepulvert werden. Hat man eines der angeführten Lösungsmittel als brauchbar erkannt, so kann man mit der Analyse beginnen. Niemals aber nimmt man das gesammte Material in Arbeit, sondern stets nur einen Theil desselben, um nach beendeter Analyse feststellen zu können, in welcher Form die gefundenen

Körper vorhanden sind, da sich das bei den durch die analytischen Operationen vielfach veränderten Objecten meist nicht mehr ermitteln lässt. Hat man es mit Gemengen von verschiedener Löslichkeit zu thun, so lasse man stets die angeführten Lösungsmittel nach einander einwirken und untersuche jede erhaltene Lösung für sich. Beispiel: Einem Gemisch von Chlorkalium, Calciumcarbonat, Kupfersulfid und Quecksilbersulfid würde durch Kochen mit Wasser zunächst das Chlorkalium, dann durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure die Kalkverbindung zu entziehen sein. Beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure würde das Kupfersulfid in Lösung gehen, so dass schliesslich nur das Quecksilbersulfid übrig bliebe, welches durch Königswasser gelöst werden würde. Es wäre sehr unrationell, in diesem Falle die Substanz direct mit Königswasser, welches zwar eine Lösung herbeiführen würde, zu behandeln, denn es wäre dann nicht mehr möglich zu bestimmen, in welcher Form die betreffenden Elemente ursprünglich vorhanden waren, es würde ferner das Bild der Untersuchung verdunkelt werden, da z. B. durch die Oxydation des Schwefels sich Schwefelsäure bilden würde, welche Veranlassung zur Bildung von Calciumsulfat (Gips) geben könnte, das sich unter Umständen unlöslich abscheiden würde. Ausserdem ist das empfohlene Verfahren nur scheinbar ein umständlicheres, da bei seiner Anwendung stets nur wenige Körper zugleich in Lösung sind, wodurch zeitraubende und unsichere Trennungsmethoden nach Möglichkeit vermieden werden.

Ist man gezwungen gewesen, zur Auflösung einer Substanz eine Säure zu verwenden, so verjagt man den Ueberschuss derselben durch Verdampfen auf dem Wasserbade und nimmt dann wieder mit Wasser auf. Sollte dann noch eine Trübung entstehen, so setzt man vorsichtig die zum Lösen gerade nöthige Menge der Säure wieder hinzu. Ueberhaupt gewöhne man sich daran, niemals mehr von den Reagentien zuzusetzen, als unbedingt nöthig ist. Einmal sind derartige Ueberschüsse von schädlichem Einfluss auf die Reactionen, dann aber erhält man durch sie nach und nach sehr voluminöse und deshalb verdünnte Flüssigkeiten, welche das Arbeiten erschweren und die Resultate unsicher machen. Unbedingt nothwendig ist ferner, dass man sich, ehe man zu einer neuen Operation schreitet, vergewissert, ob die vorhergegangene Reaction vollkommen zu Ende geführt ist. Hat man z. B. aus saurer Lösung die durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle gefällt, so

überzeuge man sich, ehe man Schwefelammonium zusetzt, durch nochmaliges Einleiten von Schwefelwasserstoff in das Filtrat davon, dass auch in der That aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff nichts mehr ausfällt, im anderen Falle könnten sonst leicht in die folgenden Gruppen Körper übergehen, die dort nicht mehr erwartet werden und daher zu Täuschungen Veranlassung geben können. Der nachfolgende systematische Untersuchungsgang basirt im Allgemeinen darauf, dass Schwefelwasserstoff die Schwermetalle unter gewissen Bedingungen als unlösliche Sulfide fällt. Man erreicht so von vornherein eine Trennung der Schwermetalle von den Leichtmetallen. Aber auch die unlöslichen Sulfide der Schwermetalle entstehen nur unter gewissen Bedingungen, z. B. die einen nur in saurer Lösung, die andern nur in alkalischer Lösung, einige sowohl in saurer als auch in alkalischer Flüssigkeit, so dass bei Berücksichtigung dieser Verhältnisse eine Trennung der einzelnen Glieder gelingt. Die nachstehende Tabelle veranschaulicht die Wirkung der in Anwendung kommenden Gruppen-Reagentien.

Schlüssel zu dem benutzten Gange.

Salzsäure fällt aus sauren Lösungen	Schwefelwasserstoff fällt aus schwach salzsauren Lösungen		Schwefelammonium fällt aus den mit Chlorammonium und Ammoniak versetzten Lösungen			Ammonium-carbonat fällt bei Anwesenheit von Chlorammonium	Ammonium-phosphat fällt bei Anwesenheit von Chlorammonium u. Ammoniak	Durch specielle Reagentien werden nachgewiesen
als Chloride	als Schwefelverbindungen in gelbem Schwefelammonium löslich	als Schwefelverbindungen in gelbem Schwefelammonium unlöslich	als Schwefelverbindungen	als Hydroxyde	als Phosphate und Oxalate	als Carbonate	als Doppelsalz	
Blei als $PbCl_2$ weiss, krystallinisch, in heissem Wasser löslich. **Quecksilber-oxydulsalze** als Hg_2Cl_2 weiss, durch Ammoniak schwarz. **Silber** als AgCl in Ammoniak löslich.	**Arsen** As_2S_3 gelb. **Antimon** Sb_2S_3, Sb_2S_5 orange. **Zinn** SnS braun, SnS_2 gelb.	**Quecksilber** Hg_2S, HgS schwarz. **Silber** Ag_2S schwarz. **Kupfer** CuS schwarz. **Blei** PbS schwarz. **Wismuth** Bi_2S_3 schwarz. **Cadmium** CdS gelb.	**Nickel** NiS, **Cobalt** CoS, **Eisen** FeS schwarz. **Mangan** MnS fleischfarbig. **Zink** ZnS weiss.	**Aluminium** $Al(OH)_3$ weiss, gelatinös. **Chrom** $Cr(OH)_3$ blaugrün.	**Aluminium** weiss. **Magnesium** weiss. **Baryum** weiss. **Strontium** weiss. **Calcium** weiss.	**Baryum** $BaCO_3$ weiss. **Strontium** $SrCO_3$ weiss. **Calcium** $CaCO_3$ weiss.	**Magnesium** $PO_4MgNH_4 + 6\,H_2O$ weiss.	Kalium, Natrium, Lithium, Ammoniak.

Ausführung der Analyse.

Man säuert die Lösung mit Salzsäure an; ein dabei entstehender weisser Niederschlag kann aus Bleichlorid, Mercurochlorid oder Silberchlorid bestehen. Man filtrirt denselben ab, wäscht ihn aus und kocht ihn darauf mit Wasser. Bleichlorid geht in Lösung und scheidet sich beim Erkalten krystallisirt ab. Der in heissem Wasser unlösliche Theil des Niederschlages wird mit Ammoniak behandelt. Mercurochlorid giebt schwarzes unlösliches Mercurochloramid. Silberchlorid geht in Lösung und fällt beim Ansäuern mit Salpetersäure wieder als weisse käsige Massen aus.

Das von den unlöslichen Chloriden getrennte Filtrat wird in schwach erwärmtem Zustande mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt. Ein entstehender „*Niederschlag A*“ kann die Sulfide von Arsen, Antimon, Zinn, Quecksilber, Blei, Silber, Wismuth, Kupfer, Cadmium enthalten. Man filtrirt denselben ab, bewahrt die ablaufende Flüssigkeit zur Untersuchung auf die anderen Basen als „*Filtrat* Nr. I“ signirt auf und wäscht den Niederschlag mehreremale mit heissem Wasser aus; die Waschwässer werden weggegossen.

Der *Gesammtniederschlag A* wird nun mit gelbem Schwefelammonium kurze Zeit gelinde erwärmt, dann mit Wasser verdünnt und filtrirt.

Es lösen sich in Schwefelammonium:	Es sind unlöslich in Schwefelammonium:
Arsensulfid, Antimonsulfid, Zinnsulfid.	Quecksilbersulfid, Bleisulfid, Silbersulfid, Wismuthsulfid, Kupfersulfid, Cadmiumsulfid.

Untersuchung des in Schwefelammonium löslichen Theiles.

Trennung von Arsen, Antimon und Zinn.

Man versetzt das schwefelammoniumhaltige Filtrat mit verdünnter Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaction, schüttelt so lange, bis der entstandene Niederschlag sich zusammengeballt hat und filtrirt ihn hierauf ab. Derselbe ist entweder weisslichgelb, wenn er nur aus Schwefel besteht, oder citronengelb (Arsen), orangeroth (Antimon), hellgelb (Zinn).

<table>
<tr><td colspan="3">Man bringt den Niederschlag, der unter Umständen alle drei Elemente enthalten kann, in ein Kölbchen, erhitzt ihn mit starker Salzsäure und filtrirt.</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Rückstand gelb, besteht aus Schwefel und Arsensulfid.
Man löst ihn in Königswasser, dampft zur Trockne. Den Rückstand prüft man im Marsh'schen Apparat, oder löst ihn in Wasser, fügt Ammoniak, Chlorammonium und Magnesiumsulfat hinzu.
Weisser Niederschlag = arsensaure Ammoniakmagnesia.
Bequemer noch ist es, das Arsensulfid in Ammoniak zu lösen und mit Wasserstoffsuperoxyd unter Erwärmen zu oxydiren.
Auf Zusatz von Chlorammonium und Magnesiumsulfat fällt arsensaure Ammoniakmagnesia aus.</td><td colspan="2">Lösung enthält die Chloride von Antimon und Zinn. Man verdampft sie fast zur Trockne, löst in Wasser und bringt in die Lösung ein Stück Zinkmetall. Die ausgeschiedenen schwarzen Flocken werden mit Wasser gut gewaschen und mit Salzsäure erwärmt.</td></tr>
<tr><td>Rückstand besteht aus Antimon. Man löst ihn in Königswasser, verjagt die überschüssige Säure, verdünnt mit Wasser und leitet Schwefelwasserstoff ein.
Orangerother Niederschlag = Schwefelantimon.</td><td>Lösung enthält Zinnchlorür. Man versetzt sie mit Quecksilberchlorid, worauf ein weisser Niederschlag von Calomel, beim Erwärmen graues metallisches Quecksilber sich abscheiden muss.</td></tr>
</table>

Untersuchung des in Schwefelammonium unlöslichen Theiles.

Trennung von Quecksilber, Blei, Silber, Wismuth, Kupfer, Cadmium.

<table>
<tr><td colspan="6">Man erwärmt den gut ausgewaschenen Niederschlag mit conc. Salpetersäure, verdünnt mit Wasser und filtrirt.</td></tr>
<tr><td rowspan="5">Rückstand besteht aus Quecksilbersulfid neben geringen Mengen Bleisulfat. Man behandelt ihn mit Königswasser, verjagt den Ueberschuss der Säure, verdünnt mit Wasser und bringt eine blanke Kupfermünze in die Lösung. Dieselbe überzieht sich mit metallischem Quecksilber. — Der in Königswasser unlösliche Theil ist, wenn er aus Bleisulfat besteht, in basisch weinsaurem Ammon löslich.</td><td colspan="5">Die Lösung enthält die Nitrate von Blei, Silber, Wismuth, Kupfer, Cadmium. Man verdampft sie bis fast zur Trockne, nimmt mit Wasser auf, versetzt sie mit verdünnter Schwefelsäure und filtrirt.</td></tr>
<tr><td rowspan="4">Niederschlag weiss. Bleisulfat. Löslich in basisch weinsaurem Ammon. In dieser Lösung erzeugt Kaliumchromat gelben Niederschlag von Bleichromat.</td><td colspan="4">Die Lösung wird mit verdünnter Salzsäure erwärmt und filtrirt.</td></tr>
<tr><td rowspan="3">Niederschlag weiss. Chlorsilber. Löslich in Ammoniak; wird aus dieser Lösung durch Salpetersäure wieder gefällt.</td><td colspan="3">Die Lösung wird mit Ammoniak versetzt und filtrirt.</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Niederschlag weiss. Wismuthhydroxyd. Die Lösung desselben in möglichst wenig Salzsäure trübt sich auf Zusatz von viel Wasser.</td><td colspan="2">Die Lösung kann noch enthalten:</td></tr>
<tr><td>Kupfer. Bei Anwesenheit desselben ist die Lösung blau gefärbt. Man säuert mit Essigsäure an und fügt Ferrocyankalium zu. Rother Niederschlag = Ferrocyankupfer.</td><td>Cadmium. Bei Abwesenheit von Kupfer erzeugt Schwefelwasserstoff gelben Niederschlag von Schwefelcadmium. Bei Anwesenheit von Kupfer muss vor dem Einleiten des Schwefelwasserstoffs Cyankalium bis zur Entfärbung zugesetzt werden.</td></tr>
</table>

Die von dem durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung entstandenen Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit, *Filtrat* Nr. I, wird mit einem Ueberschuss von Chlorammonium (um Magnesia in Lösung zu erhalten), hierauf mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction und mit einem kleinen Ueberschuss von Schwefelammonium versetzt und gelinde erwärmt. Ein entstehender Niederschlag kann enthalten: die Sulfide von Nickel, Cobalt, Eisen, Mangan, Zink und die Hydroxyde von Aluminium und Chrom. Enthält jedoch das Untersuchungsobject Phosphorsäure oder Oxalsäure, so können im Niederschlage ausser den Sulfiden von Nickel, Cobalt, Eisen, Mangan, Zink und dem Hydroxyd des Chroms die Phosphate und Oxalate von Aluminium, Baryum, Strontium und Calcium und das Phosphat des Magnesiums enthalten sein (das Magnesiumoxalat ist löslich).

Es ist leicht einzusehen, dass man sich vor weiterer Verarbeitung des Niederschlages zu vergewissern hat, ob eine solche Complication vorliegt, d. h. ob in dem Object Phosphate und Oxalate vorhanden sind, da der weitere Gang der Analyse von diesem Umstande abhängig ist.

Man filtrirt also den durch Schwefelammonium erhaltenen Niederschlag ab (die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wird als *Filtrat* Nr. II signirt aufbewahrt), wäscht ihn mit Schwefelwasserstoffwasser aus und stellt nachstehende Vorproben mit ihm an:

1) Auf Phosphorsäure. Man löst einen kleinen Theil des Niederschlages in verdünnter Salpetersäure, erwärmt bis zur völligen Vertreibung des Schwefelwasserstoffes und setzt der filtrirten warmen, aber nicht zu heissen Lösung eine nicht zu kleine Menge Ammoniummolybdatlösung zu. Ein gelber Niederschlag zeigt Phosphorsäure an.

2) Auf Oxalsäure. Man kocht einen Theil des Niederschlages mit einer concentrirten Natriumcarbonatlösung, säuert das Filtrat mit Essigsäure an und fügt Calciumchlorid hinzu. Weisser Niederschlag zeigt Oxalsäure an.

In allen Fällen wird nun der durch Schwefelammonium erhaltene, mit Schwefelwasserstoffwasser gewaschene Niederschlag, der sich an der Luft nicht oxydirt haben darf, noch feucht mit einer kalten Mischung von 1 Vol. Salzsäure (1,12 spec. Gewicht) und 5—6 Vol. Schwefelwasserstoffwasser übergossen.

<table>
<tr><td colspan="2">Rückstand schwarz, besteht aus Schwefelcobalt und Schwefelnickel.</td><td rowspan="3">Die salzsaure Lösung enthält:
Ferrochlorid $FeCl_2$,
Manganchlorid $MnCl_2$,
Aluminiumchlorid $AlCl_3$,
Chromchlorid $CrCl_3$,
Zinkchlorid $ZnCl_2$,
und die Oxalate von
Baryum,
Strontium,
Calcium,
resp. die Phosphate von
Baryum,
Strontium,
Calcium,
Magnesium.</td></tr>
<tr><td colspan="2">Der schwarze Rückstand wird in Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft und in wenig Wasser gelöst. Hierauf fügt man conc. Essigsäure und eine conc. Kaliumnitritlösung hinzu und lässt mindestens 12 Stunden lang stehen.</td></tr>
<tr><td>Niederschlag gelb pulverig, besteht aus salpetrigsaurem Cobaltoxydkalium; färbt die Phosphorsalzperle tiefblau.</td><td>Die Lösung enthält etwa vorhandenes Nickel und giebt in diesem Falle beim Versetzen mit Natronlauge einen apfelgrünen Niederschlag.</td></tr>
</table>

Trennung von Eisen, Chrom, Aluminium, Mangan, Zink bei Abwesenheit von Phosphorsäure und Oxalsäure.

Die bei der vorhergehenden Operation erhaltene salzsaure Lösung wird, um das Eisen in die Oxydverbindung überzuführen und den Schwefelwasserstoff zu zerstören, mit etwas chlorsaurem Kali oder Salpetersäure gekocht. Hierauf filtrirt man und versetzt das erkaltete Filtrat so lange mit Natronlauge, bis eine geringe Trübung entsteht. Man beseitigt diese durch Zusatz weniger Tropfen Salzsäure und setzt nun so viel conc. Natriumacetatlösung hinzu, dass bei anhaltendem Kochen die über dem sich bildenden Niederschlage stehende Flüssigkeit farblos erscheint. Ist dies der Fall, so filtrirt man ab.

<table>
<tr>
<td colspan="2">Niederschlag enthält Eisenhydroxyd, Chromhydroxyd und Aluminiumhydroxyd. Man löst ihn in möglichst wenig Salzsäure, fügt Natronlauge im Ueberschuss hinzu, kocht und filtrirt nach dem Verdünnen mit Wasser.</td>
<td colspan="2">Die Lösung kann Manganacetat und Zinkacetat enthalten. Man leitet unter schwachem Erwärmen Schwefelwasserstoff ein:</td>
</tr>
<tr>
<td>Niederschlag besteht aus Eisenhydroxyd und Chromhydroxyd. Ein Theil wird in Salzsäure gelöst und mit gelbem Blutlaugensalz geprüft. Blauer Niederschlag zeigt Eisen an. Ein anderer Theil wird mit Soda und Salpeter geschmolzen. Gelbe Schmelze, deren wässrige Lösung nach dem Ansäuern mit Essigsäure mit Bleiacetat gelbes Bleichromat liefert, zeigt Chrom an.</td>
<td>Lösung enthält Aluminiumoxydnatrium. Man versetzt sie mit Chlorammoniumlösung und erhitzt längere Zeit zum Kochen. Flockiger weisser Niederschlag = Thonerde.</td>
<td>Niederschlag weiss. Zinksulfid, in conc. Salzsäure löslich. Giebt auf Kohle geglüht weissen, heiss gelben Beschlag, der durch Glühen mit Cobaltnitrat grün wird.</td>
<td>Lösung enthält Manganacetat. Durch Schwefelammonium wird fleischfarbenes Mangansulfid gefällt. Dasselbe giebt beim Schmelzen mit Soda und Salpeter grüne Schmelze.</td>
</tr>
</table>

Trennung von Eisen, Chrom, Aluminium, Mangan, Zink bei Anwesenheit von Phosphorsäure und Oxalsäure.

Hat die Vorprüfung die Anwesenheit von Oxalsäure ergeben, so dampft man die salzsaure Lösung des Schwefelammoniumniederschlages zur Trockne ein und glüht den erhaltenen Rückstand schwach, wodurch die Oxalate in Carbonate übergeführt werden. Ist gleichzeitig Phosphorsäure nicht vorhanden, so löst man den Glührückstand in Salzsäure, versetzt die Lösung direct mit Chlorammonium, Ammoniak und Schwefelammonium und erreicht so eine Trennung der oben angeführten Elemente von den zugleich gefällten alkalischen Erden und der Magnesia. Ist jedoch durch die Vorproben Phosphorsäure nachgewiesen, so behandelt man die salzsaure Lösung direct, ist zugleich Oxalsäure vorhanden, den Glührückstand in der nachstehenden Weise.

Man dampft die salzsaure Lösung des Schwefelammonium-Niederschlages oder, falls Oxalsäure zugegen war, den Glührückstand derselben 2—3mal mit conc. Salpetersäure zur Trockne (um alle Salzsäure zu entfernen). Hierauf löst man den Rückstand in conc. Salpetersäure, fügt unter Erwärmen Zinnfolie (Stanniol) hinzu und erwärmt etwa ½ Stunde; hieranf verdünnt man mit Wasser und filtrirt.

<table>
<tr>
<td rowspan="2">Rückstand weiss, besteht aus phosphorsaurem Zinn und Zinndioxyd, welches durch den Ueberschuss der Salpetersäure entstanden war. Derselbe kann unberücksichtigt bleiben.</td>
<td colspan="2">Die Lösung kann enthalten die Nitrate von Eisen, Chrom, Aluminium, Mangan, Zink und Baryum, Strontium, Calcium und Magnesium, die vorher an Phosphorsäure gebunden waren. Man versetzt die Lösung mit Chlorammonium, Ammoniak und Schwefelammonium, erwärmt und filtrirt.</td>
</tr>
<tr>
<td>Niederschlag besteht aus den Sulfiden von Eisen, Mangan, Zink und den Hydroxyden von Aluminium und Chrom. Man verarbeitet ihn nach der vorhergehenden Tabelle.
S. 583.</td>
<td>Lösung enthält die vorher an Phosphorsäure oder Oxalsäure gebundenen alkalischen Erden und die Magnesia. Sie wird entweder für sich oder, indem man sie mit dem Filtrate Nr. II vom Schwefelammonium-Niederschlage vereinigt, nach der folgenden Tabelle untersucht.
S. 585.</td>
</tr>
</table>

Das *Filtrat* Nr. II vom Schwefelammonium-Niederschlage, welches nun noch Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium, Kalium, Natrium und Lithium enthalten kann, wird nach dem Ansäuern mit Salzsäure so lange erhitzt, bis der ausgeschiedene Schwefel sich zusammengeballt hat und hierauf filtrirt[1]. Die klare Flüssigkeit wird alsdann mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction und hierauf mit einem Ueberschuss von Ammoniumcarbonat versetzt und kurze Zeit erwärmt. Der sich bildende Niederschlag, welcher die Carbonate von Baryum, Strontium und Calcium enthält, wird abfiltrirt, gewaschen und nach der folgenden Tabelle untersucht. Die abfiltrirte Flüssigkeit kann noch Magnesium, Kalium, Natrium und Lithium enthalten; sie wird zu weiterer Untersuchung als *Filtrat* Nr. III aufbewahrt.

[1] Arsen, Antimon oder Zinn, welche der Fällung entgangen waren, würden sich hier dem Schwefel beigemengt finden.

Trennung von Baryum, Strontium und Calcium.

Der aus den Carbonaten dieser Elemente bestehende Niederschlag wird in möglichst wenig Salzsäure gelöst und zur Trockne gedampft. Der Rückstand wird mit absolutem Alkohol digerirt und die Flüssigkeit hierauf filtrirt.

Rückstand weiss, besteht aus Baryumchlorid, welches in absolutem Alkohol unlöslich ist. Derselbe giebt die charakteristische Baryumflamme. In der wässrigen Lösung desselben erzeugt Schwefelsäure weissen Niederschlag, Kaliumchromat gelbes, in Natronlauge unlösliches Baryumchromat.

Die *Lösung* enthält die Chloride von Strontium und Calcium. Man verjagt den Alkohol durch Verdampfen, und verwandelt die Chloride durch dreimaliges Abdampfen mit wenig conc. Salpetersäure bis zur Trockne in die Nitrate, zieht den trocknen Rückstand mit absolutem Alkohol aus und filtrirt.

Rückstand weiss, besteht aus Strontiumnitrat, welches in absolutem Alkohol unlöslich ist. Färbt die Flamme purpurroth. Die wässrige Lösung giebt mit Gipswasser nach einiger Zeit weissen Niederschlag von Strontiumsulfat.

Lösung enthält Calciumnitrat. Man verjagt den Alkohol. Der Rückstand färbt die Flamme gelbroth. Die wässrige Lösung giebt mit Ammonoxalat weisses, in Essigsäure unlösliches Calciumoxalat.

Das von dem durch Ammoniumcarbonat entstandenen Niederschlage abfiltrirte *Filtrat* Nr. III, welches noch Magnesium und die Alkalien (Kalium, Natrium, Lithium) enthalten kann, wird in der Kälte mit Ammoniumphosphat versetzt:

Niederschlag weiss, besteht aus Ammonium-Magnesiumphosphat; löslich in Salzsäure. Zeigt unter dem Mikroskop die sog. „Sargdeckelform“.

Die *Lösung* enthält nunmehr noch die Salze der Alkalien. Sie wird, um die überschüssig zugesetzte Phosphorsäure zu entfernen, mit Bleiacetat versetzt und filtrirt. Aus dem Filtrat entfernt man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff das überschüssige Blei, filtrirt nach kurzem Erwärmen und dampft das Filtrat zur Trockne. Der Rückstand wird in einem Schälchen geglüht, bis alle Ammoniaksalze verflüchtigt sind und hierauf mit Alkohol extrahirt.

Rückstand enthält Kalium und Natrium. Man löst ihn in Wasser und versetzt einen Theil mit Platinchlorid. Gelber Niederschlag v. Kaliumplatinchlorid zeigt Kalium an.

Ein anderer Theil wird mit einer kalt gesättigten filtrirten Lösung von saurem pyrantimonsaurem Kalium versetzt.

Weisser Niederschlag = saures pyrantimonsaures Natrium.

Bestätigung durch die Flammenproben!

Die *Lösung* kann Lithium enthalten. Sie wird zur Trockne abgedampft. Der Rückstand färbt die Flamme carmoisinroth. Die conc. wässrige Lösung wird mit gleichem Vol. Ammoniak und einer conc. Natriumphosphatlösung erhitzt.

Weisser Niederschlag = Lithiumphosphat.

Auf Ammoniak lässt sich in diesem Stadium der Analyse nicht mehr prüfen, da im Verlaufe derselben bei den einzelnen Operationen wiederholt Ammoniak und dessen Verbindungen zugesetzt wurden. Die Prüfung auf Ammoniak erfolgt also direct mit der ursprünglichen Substanz, indem man einen kleinen Theil derselben mit Natronlauge erwärmt. Das hierbei entweichende Ammoniakgas bräunt feuchtes Curcumapapier, bläut rothes Lackmuspapier und kann in den meisten Fällen schon am Geruche erkannt werden.

Untersuchung auf Säuren.

Während die Auffindung der im Vorhergehenden behandelten Basen mit nahezu unzweideutiger Gewissheit erfolgt, sofern man den angegebenen Gang einhält und einige Uebung im analytischen Arbeiten erlangt hat, bietet die Untersuchung auf Säuren viel grössere Schwierigkeiten, namentlich wenn es sich darum handelt, mehrere Säuren verwandten Characters nebeneinander aufzufinden und man im Auge behält, möglichst keine der vorhandenen Säuren auszulassen. Es erfordert daher die Untersuchung auf Säuren eine eingehende Kenntniss der chemischen Eigenschaften derselben und der chemischen Reactionen überhaupt. Bestimmte Anweisungen, die mit positiver Gewissheit zum Ziele führen müssen, lassen sich dafür überhaupt nicht geben, wohl aber eine Anleitung, nach welcher die öfter vorkommenden Säuren mit einiger Sicherheit nachgewiesen werden können. Doch wird das Resultat immer von der Combinationsgabe des Einzelnen abhängig sein.

Einige Säuren, z. B. die Halogenwasserstoffsäuren, die Säuren des Stickstoffs, Borsäure, Kohlensäure etc., werden schon durch die Vorproben, andere, wie diejenigen des Arsens, Antimons, ferner Phosphorsäure, Oxalsäure werden im Verlaufe der Analyse auf nassem Wege aufgefunden. Ausserdem schliesst das Vorhandensein gewisser Basen die gleichzeitige Gegenwart mancher Säuren aus. So kann z. B. eine in Wasser oder Säuren klar lösliche Substanz, in welcher die Analyse das Vorkommen von Baryum nachgewiesen hat, nicht zugleich Schwefelsäure oder Chromsäure enthalten.

Zur Untersuchung auf Säuren benutzt man die nachstehende Tabelle, indem man die angegebenen Gruppenreagentien, Calciumchlorid, Ferrichlorid, Silbernitrat und Bleiaceat auf das

gelöste Untersuchungsobject einwirken lässt. Die zur Anwendung gelangenden Lösungen müssen neutral sein. Es sind daher ursprünglich saure Flüssigkeiten, am besten mit Ammoniak, alkalische Flüssigkeiten mit Säuren (Salpetersäure) zu neutralisiren. Bevor man aber mit Salpetersäure oder Ammoniak neutralisirt, hat man sich zu vergewissern, ob die vorliegende Substanz diese Körper enthält oder nicht. Schwermetalle, die alkalischen Erden, Magnesia erschweren meist das Auffinden der Säuren und sind deshalb zweckmässig vorher zu beseitigen. Man erreicht dies, indem man die Schwermetalle durch Schwefelwasserstoff bezw. Schwefelammonium ausfällt, das Filtrat ansäuert, durch Kochen vom Schwefelwasserstoff und Filtriren vom ausgeschiedenen Schwefel befreit und nach dem Neutralisiren zur Untersuchung verwendet. In vielen Fällen ist es auch zweckmässig, die ursprüngliche Substanz mit einer conc. Natriumcarbonatlösung zu kochen und das neutralisirte Filtrat auf Säuren zu prüfen.

Bevor man jedoch die nachstehenden Gruppenreagentien anwendet, stellt man durch nachfolgende Reactionen die Gegenwart oder Abwesenheit der gewöhnlichsten Säuren fest.

1) Ein Theil der mit Salpetersäure angesäuerten Substanz wird mit Baryumnitrat versetzt. Ein weisser, in Säuren unlöslicher Niederschlag zeigt Schwefelsäure an.

2) Einem anderen, mit Ammoniak und Chlorammonium versetzten Theile fügt man etwas Magnesiumsulfatlösung hinzu. Ein nach einiger Zeit entstehender weisser, krystallinischer Niederschlag lässt auf Phosphorsäure, Arsensäure oder Weinsäure schliessen.

3) Ein dritter Theil der Lösung wird mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitrat versetzt. Ein käsiger weisser Niederschlag deutet auf Salzsäure.

4) Man mischt in einem Reagensrohr einige Cubikcentimeter reiner conc. Schwefelsäure mit etwas Ferrosulfatlösung und schichtet hierauf einen schwefelsauren, filtrirten Auszug der Substanz. Ein an der Berührungsstelle beider Schichten entstehender rothbrauner Ring lässt Salpetersäure vermuthen.

Man wendet sich nach diesen Vorprüfungen zum Gebrauche nachstehender Tabelle.

Die Anwesenheit einer Säure ist aber erst dann mit Wahrscheinlichkeit festgestellt, wenn alle für diese angegebenen Reactionen, namentlich die in der letzten Colonne angeführten Identitätsreactionen, unzweideutig eintreffen.

Verhalten der wichtigsten Säuren.

Säuren	gegen Calciumchlorid	gegen Ferrichlorid	gegen Silbernitrat	gegen Bleiacetat	Identitäts-Reactionen.
Chlorwasserstoffsäure HCl.	—	—	Weisser N., löslich in Ammoniak, in Salpetersäure unlöslich.	Weisser N., in heissem Wasser löslich.	Die trocknen Sa geben mit K_2C $O_7 + H_2SO_4$ erhi rothe Dämpfe v Chromacichlori in Ammoniak n gelber Farbe lösli
Bromwasserstoffsäure HBr.	—	—	Gelblichweisser N., in Ammoniak löslich, in Salpetersäure unlöslich.	Weisser N., löslich in heissem Wasser.	Aus den Salzen w durch Chlor, co Schwefelsäure, sa petrige Säure Br frei, das sich i Chloroform mit ro brauner Farbe lö
Jodwasserstoffsäure HJ.	—	—	Gelber N., fast unlöslich in Ammoniak, unlöslich in Salpetersäure.	Gelber N., löslich in viel heissem Wasser.	Aus den Salzen wi durch Chlor, co Schwefelsäure, s petrige Säure, Eis chlorid Jod frei, d sich in Chlorofo mit violetter Far löst.
Cyanwasserstoffsäure HCN (Blausäure).	—	—	Weisser N., löslich in Ammoniak und in Cyankalium, unlöslich in Salpetersäure.	Weisser N., unlöslich in Wasser, löslich in Salpetersäure; unlöslich in Cyankalium.	Mit Ferrosulfat, Ferrichlorid und Kalilauge gekoch Lösungen geben nach dem Ansäue mit Salzsäure Be linerblau.
Rhodanwasserstoffsäure CNSH.	—	Blutrothe Färbung, die durch Mercurichlorid verschwindet.	Weisser N., löslich in Ammoniak.	Weisser N.	

äuren	gegen Calcium-chlorid	gegen Ferrichlorid	gegen Silbernitrat	gegen Bleiacetat	Identitäts-Reactionen.
alpeter-säure NO_3H.	—	—	—	—	Lösung von Ferrosulfat in conc. Schwefelsäure wird rothbraun gefärbt. Brucin wird roth gefärbt; — in einer Lösung von Diphenylamin in conc. Schwefelsäure kornblumenblaue Färbung.
lpetrige Säure NO_2H.	—	—	Gelbl. N., in heissem Wasser löslich.	Gelbe Färbung.	Macht aus Jodkalium Jod frei, bläut Jodkaliumstärkepapier.
Unter-hlorige Säure ClOH.	—	—	Weisser N., löslich in Ammoniak, unlöslich in Salpetersäure.	Weisser N., beim Kochen braun.	Entfärbt Indigo in der Kälte. Mit Salzsäure entsteht freies Chlor.
lorsäure ClO_3H.	—	—	—	—	Die Salze verpuffen vor dem Löthrohr auf Kohle, auch beim Uebergiessen mit conc. H_2SO_4.
hweflige Säure SO_3H_2.	Weisser N., löslich in Salzsäure.	Rothbraune Färbung.	Weisser N., beim Kochen grau.	Weisser N.	Entfärbt Kaliumpermanganat; reducirt Chromsäure zu grünen Chromoxydsalzen.
chwefel-säure SO_4H_2.	Weisser N., löslich in conc. Salzsäure.	—	—	Weisser N., löslich in basisch weinsaurem Ammon.	Giebt mit Baryumsalzlösung weisses unlösliches Baryumsulfat.

Säuren	gegen Calciumchlorid	gegen Ferrichlorid	gegen Silbernitrat	gegen Bleiacetat	Identitäts-Reactionen.
Chromsäure CrO_4H_2.		—	Rother N., löslich in Salpetersäure und in Ammoniak.	Gelber N., in Salpetersäure unlöslich, in Kalilauge löslich.	Die Lösungen werden durch schweflige Säur grün gefärbt.
Phosphorsäure PO_4H_3.	Weisser N., löslich in Essigsäure.	Gelblich weisser N., löslich in Salzsäure.	Gelber N. (nur in neutraler Lösung) löslich in Ammoniak und in Salpetersäure.	Weisser N., löslich in Kalilauge.	Mit viel Salpete säure angesäuert Lösungen gebe beim Erwärmen n Ammonmolybda gelben N. in NI löslich.
Pyrophosphorsäure $P_2O_7H_4$.	Weisser N., in pyrophosphorsauren Salzen löslich.	Weisser N., in pyrophosphorsauren Salzen löslich.	Weisser N., in Ammoniak und in Salpetersäure löslich.	Weisser N., in pyrophosphorsauren Salzen löslich.	Coagulirt Eiweis in der Kälte nich
Metaphosphorsäure PO_3H.	Weisser N., gallertartig.	Weisser N.	Weisser N., gallertartig, in Ammoniak und in Salpetersäure löslich.	Weisser N., gallertartig.	Coagulirt Eiweis in der Kälte. Sal thun dies nach Z satz von Essigsäur
Borsäure BO_3H_3.	Weisser N., in Wasser löslich.	Gelblicher N. nur in neutraler Lösung.	Weisser N., in Ammoniak und in Salpetersäure löslich.	Weisser N., in Ueberschuss von Bleiacetat löslich.	Färbt die Flamm grün; in Salzen nac Zusatz von Schwefe säure. Bräunt Cur cumapapier.
Arsenige Säure AsO_3H_3.	Weisser N., löslich in Essigsäure.	Gelblicher N., löslich in Salzsäure, unlöslich in Essigsäure.	Gelber N., löslich in Ammoniak und in Salpetersäure.	Weisser N., löslich in Essigsäure.	Durch Schwefelwasserstoff wird au sauren Lösunge gelbes As_2S_3 gefällt. Nach de Marsh'schen Verfahren braun glän zende Flecke oder Spiegel.

Säuren	gegen Calciumchlorid	gegen Ferrichlorid	gegen Silbernitrat	gegen Bleiacetat	Identitäts-Reactionen.
Arsensäure AsO_4H_3.	Weisser N., löslich in Essigsäure.	Gelblicher N., löslich in Salzsäure, unlöslich in Essigsäure.	Rothbrauner N., löslich in Ammoniak und in Salpetersäure.	Weisser N., unlöslich in Essigsäure, löslich in Salpetersäure.	Im Marsh'schen Ap parat Flecke oder Spiegel wie vorher Mit Ammonmolybdat gelben N.
Ferrocyanvasserstoffsäure $FeCy_6H_4$.	—	Bl. N., durch Natronlauge mit gelblicher Farbe zersetzt	Weisser N., unlöslich in Ammoniak.	Weisser N., löslich in Salpetersäure.	Giebt mit Kupfersulfat dunkelrothen N., der in Essigsäure unlöslich ist.
Ferricyanvasserstoffsäure $FeCy_6H_3$.	—	Braune Färbung.	Rothbrauner N.	—	Giebt mit Ferrosalzen blauen N., der durch Natronlauge mit gelblicher Farbe zersetzt wird
Oxalsäure $C_2O_4H_2$.	Weisser N., unlöslich in Essigsäure, löslich in Salzsäure.	Gelber N.	Weisser N., in viel Salpetersäure löslich.	Weisser N., in Natronlauge und in Salpetersäure löslich.	Beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure wird Kohlenoxyd und Kohlensäure frei.
Ameisensäure CO_2H_2.	—	Rothbraune Färbung, beim Kochen Niederschlag.	Weisser N., beim Erwärmen schnell schwarz.	Weisser krystallin. N., in viel heissem Wasser lösl.	Reducirt Silber- und Quecksilbersalze besonders beim Erwärmen.
Essigsäure $C_2O_2H_4$.	—	Rothbraune Färbung, beim Kochen Niederschlag.	—	—	Beim Kochen mit Alkohol und conc. Schwefelsäure wird Essigäther gebildet.
Weinsäure $C_4H_6O_6$.	Weisser N., in Natronlauge löslich.	Verhindert die Fällung des Eisens durch Natronlauge und durch Schwefelammonium.	—	Weisser N., in HNO_3 und in NH_4OH löslich.	Die Salze und die freie Säure verkohlen beim Erhitzen unter brenzlichem Geruch.
enzoësäure $C_7H_6O_2$.	—	Hellbrauner N.	Weisser N., krystallinisch, beim Erhitzen löslich.	Weisser N., beim Erhitzen löslich.	Aus conc. Salzlösungen scheiden sich auf Zusatz von Säuren (Salzsäure) Krystalle von Benzoësäure aus.
licylsäure $C_7H_6O_3$.	—	Rothe violette Färbung.	Weisser N., krystallinisch, beim Erhitzen klar löslich.	Weisser N., beim Erhitzen löslich.	Auf Zusatz von Bromwasser entsteht weisser unlöslicher Niederschlag.

Die Maassanalyse.

Während die qualitative Analyse lediglich darüber Auskunft giebt, aus welchen Bestandtheilen eine Substanz besteht, ist es die Aufgabe der quantitativen Analyse, festzustellen, in welchen Mengenverhältnissen die Componenten einer Substanz vorhanden sind. Die Beantwortung dieser Frage erfolgt entweder auf gewichtsanalytischem oder auf maassanalytischem Wege. Bei der Gewichtsanalyse führt man die zu bestimmenden Körper meist in unlösliche, ihrer Zusammensetzung nach bekannte Verbindungen über und berechnet aus dem Gewicht derselben die Mengen der ersteren. Bei der Maassanalyse benutzt man Flüssigkeiten von bekanntem, vorher festgestelltem Gehalt (Probeflüssigkeiten) und berechnet die Resultate nach dem Volumen der verbrauchten Probeflüssigkeit. Aus diesen beiden Umständen ergiebt sich, dass, um auf maassanalytischem Wege gute Resultate zu erreichen, neben den erforderlichen Kenntnissen und der Uebung im Arbeiten, zwei Erfordernisse nöthig sind, nämlich: Genaue Maassapparate und Probeflüssigkeiten von genau bestimmtem Gehalt. Im Uebrigen basiren die maassanalytischen Arbeiten durchaus auf den uns bisher bekannt gewordenen, chemischen Vorgängen, so dass, deren Kenntniss vorausgesetzt, das Verständniss für die Maassanalyse in leichter Weise gewonnen werden kann.

Apparate zur Maassanalyse.

Die für die Maassanalyse gebräuchlichsten Messapparate sind Büretten, Pipetten, Kolben und Cylinder.

Die Büretten sind Glasröhren, an deren Aussenseite eine geätzte Theilung angebracht ist. An ihrem unteren Ende besitzen sie eine Vorrichtung, welche gestattet, die Probeflüssigkeit sowohl in starkem Strahle als auch tropfenweise ausfliessen zu lassen (Ausflussbüretten). Dies wird erreicht, indem man über den

unteren, stark verengerten Theil der Bürette einen Kautschukschlauch zieht, welcher ein zur feinen Spitze ausgezogenes Röhrchen trägt. Der Kautschukschlauch wird durch einen Quetschhahn (Fig. 30) geschlossen, welcher bequemes Austreten der Flüssigkeit erlaubt. Diese sonst recht practischen Apparate haben den Nachtheil, dass man sie für Flüssigkeiten, welche von organ. Substanzen (Kautschuk) zersetzt werden, z. B. Kaliumpermanganat, Silbernitrat, Jodlösung, nicht gut benutzen kann. Der eben erwähnte

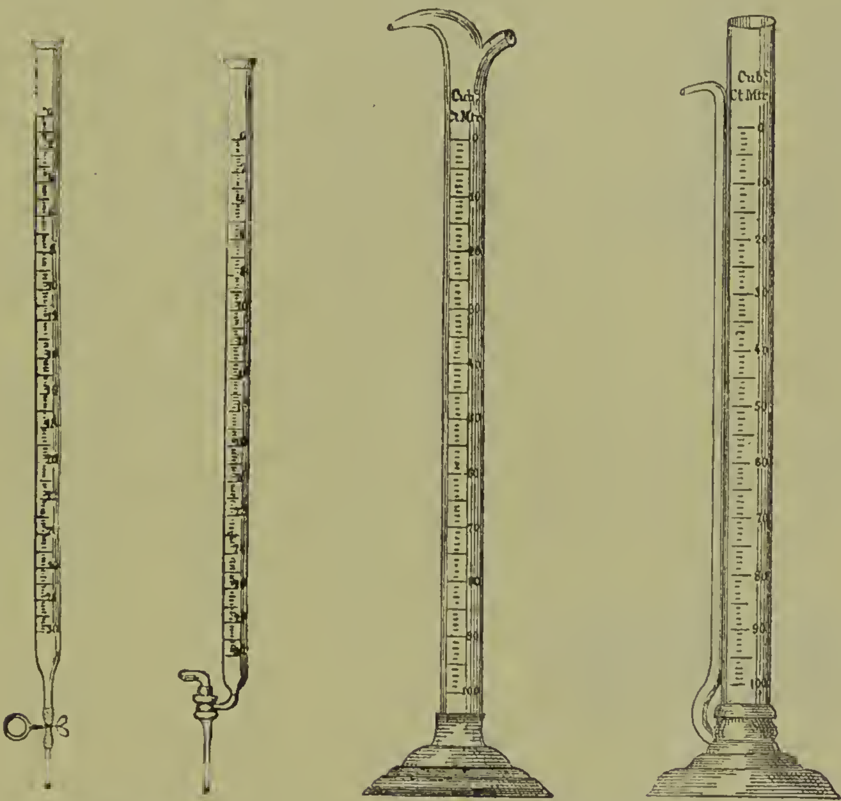


Fig. 30. Fig. 31. Ausflussbüretten.

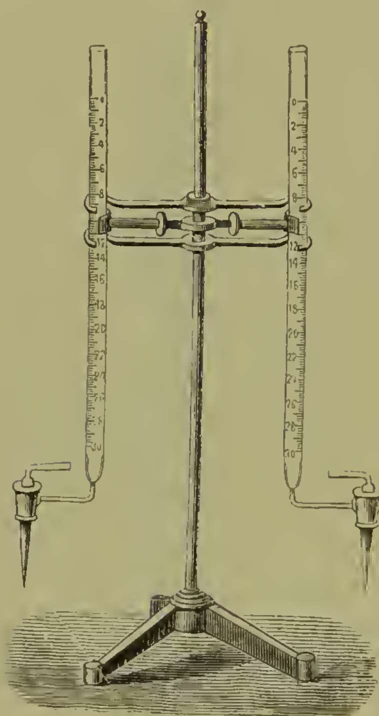
Fig. 32. Fig. 33. Ausgussbüretten.

Zweck kann aber auch dadurch erreicht werden, dass man das untere Ende der getheilten Röhre in einen, am besten seitlich angebrachten Glashahn endigen lässt. Diese sog. Glashahnbüretten (Fig. 31) sind zwar etwas theuer, haben aber den Vorzug, dass sie für alle Probeflüssigkeiten ohne Ausnahme verwendet werden können.

Neben diesen beiden Sorten von Büretten, welche als Ausflussbüretten bezeichnet werden, hat man noch die sog. Ausgussbüretten (Fig. 32 u. 33). Dieselben sind nur aus Glas ge-

fertigt und daher namentlich zum Arbeiten mit gegen organ. Substanzen empfindlichen Lösungen bestimmt (also ein billigerer Ersatz der Glashahnbüretten). Eine der gebräuchlichsten ist die in umstehender Figur 32 abgebildete. Bei ihrem Gebrauche fasst man die gefüllte Bürette mit der rechten Hand so, dass die weitere Oeffnung durch den Daumen verschlossen wird, und lässt die Flüssigkeit durch sanftes Neigen aus der Ausflussöffnung austreten. Je nachdem man den Daumen lüftet oder aufsetzt, kann man einen zusammenhängenden Strahl oder aber einzelne Tropfen ausfliessen lassen.

Fig. 34.



Am gebräuchlichsten sind 50 ccm fassende Büretten mit Eintheilung in ganze und in $^1/_{10}$ ccm. Nicht unwesentlich bei einer Bürette ist das Verhältniss der Dimensionen zu einander. Am practischsten habe ich diejenigen 50 ccm haltenden gefunden, deren lichter Durchmesser etwa 12 mm beträgt.

Zum Befestigen der Büretten bedient man sich verschiedener Vorrichtungen, z. B. eiserner Stative (Fig. 34) oder hölzerner Gestelle. Welche Einrichtung man auch haben möge, von Wichtigkeit ist nur, dass die Bürette fest und möglichst lothrecht angebracht ist.

Bevor man neue Büretten (und Messapparate überhaupt) in Gebrauch nimmt, hat man sich stets zu überzeugen, dass dieselben richtig sind. Das kann auf zweierlei Weise geschehen. Am genauesten ist es, wenn man in ein vorher genau gewogenes Gefäss Cubikcentimeter für Cubikcentimeter aus der mit zweifach destillirtem Wasser von 15° C. gefüllten Bürette ablaufen lässt und das jedesmal abgelassene Quantum durch die Wage controlirt. Dazu muss man eine empfindliche (chemische) Wage besitzen, ausserdem aber muss die angegebene Temperatur (15° C.) sorgfältig innegehalten werden. Ein anderes, nicht so genaues, aber in den meisten Fällen genügendes Verfahren besteht darin, dass man seine Messgefässe unter einander vergleicht. Zu diesem Zwecke lässt man Cubikcentimeter für Cubikcentimeter einer Flüssigkeit

(Wasser) von einer Bürette in die andere abfliessen und beobachtet, ob die Theilungen richtig sind. Ebenso lässt man seine Pipetten in die Büretten ablaufen und sieht zu, ob die Volumenzunahme in denselben genau dem angegebenen Inhalt entspricht. Die Messkolben prüft man in der Regel mit Hülfe der Pipetten. Man lässt z. B. in einen Literkolben zehnmal den Inhalt der 100 ccm-Pipette abfliessen; die Flüssigkeit muss dann genau über der Marke stehen.

Fig. 35.



Fig. 36.



Pipetten nennt man schlanke, cylindrische Messapparate, die sich nach beiden Enden hin verjüngen; von den verschiedenen Formen sind die in den Figuren 35—37 angegebenen die gebräuchlichsten. Man unterscheidet **Vollpipetten** und **Theilpipetten**.

Die **Vollpipetten** (Fig. 34 und 35) fassen nur ein ganz bestimmtes Volumen, z. B. 1, 5, 10, 15, 25, 50 u. s. w. ccm. Besitzen sie nur an ihrem oberen Ende eine Marke, so muss man die bis zu dieser aufgefüllte Flüssigkeit vollkommen frei ablaufen lassen; der letzte in der feinen Spitze sich sammelnde Tropfen, der durch sanftes Klopfen an die Gefässwandung nicht abfliesst, darf meist nicht durch Einblasen in die Pipette zum Ausfluss gebracht werden, denn er gehört meist nicht zu dem angegebenen Flüssigkeitsquantum. Uebrigens hat man sich durch den Versuch davon zu überzeugen, ob die Pipetten in dieser Weise geaicht sind. — Genauer wie diese Art sind solche Pipetten, welche ausser der Marke an ihrem oberen Ende noch eine Marke an dem unteren Ende besitzen (Fig. 36). Diese werden in der Weise entleert, dass man nur das zwischen diesen beiden Marken liegende Volumen ablaufen lässt; der unterhalb der Marke stehende Flüssigkeitsrest gehört nicht mehr zu dem angegebenen Volumen.

Fig. 37.

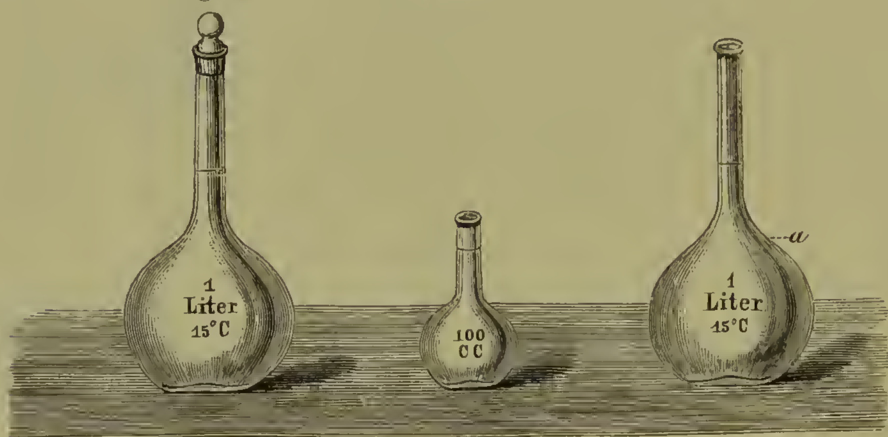


Theilpipetten sind eigentlich nichts anderes als Büretten, welche zum bequemen Handgebrauch an beiden Enden verjüngt sind (Fig. 37). Sie besitzen wie die Büretten eine eingeätzte Graduirung in ganzen Cubikcentimetern und Theilen derselben. Mit Hülfe dieser Theilpipetten kann man

jedes beliebige Flüssigkeitsquantum, für welches diese überhaupt eingerichtet sind, abmessen. Man benutzt dieselben zur Messung von Flüssigkeiten, bei denen es nicht gerade auf absolute Genauigkeit ankommt, also z. B. um ein Quantum Säure, oder Alkali, mit denen eine Flüssigkeit zu neutralisiren ist, oder aber ein ungefähr nöthiges Volumen einer Indicatorflüssigkeit abzumessen.

Maasskolben sind wie die gewöhnlichen Kochkolben (Stehkolben) geformt, nur besitzen sie meist einen etwas längeren Hals als diese. Eine am Halse befindliche Marke zeigt an, bis wohin aufgefüllt werden muss, um das angegebene Volumen zu erreichen. Die Marke muss sich zweckmässig in der Mitte des Halses befinden, nicht etwa in dem weiteren Theile des Halsendes (Fig. 40 *a*),

Fig. 38. Fig. 39. Fig. 40.



weil dadurch das Messen an Genauigkeit einbüssen würde; auch soll der Hals weder zu eng, noch zu weit sein. Die Maasskolben sind entweder offene (Fig. 39 und 40) oder mit Glasstöpseln versehene (Fig. 38), letztere sind im Allgemeinen vorzuziehen, da man in ihnen bequem Flüssigkeiten mischen kann, während die offenen Kolben beim Aufsetzen von Korken leicht zerbrechen. Man benutzt die Maasskolben meist, um Flüssigkeiten auf ein bestimmtes Maass aufzufüllen. Man wolle z. B. 0,5 g Schwefelsäure abwägen, und glaube, dass die zu benutzende Waage nicht empfindlich genug sei. In diesem Falle wägt man die zehnfache Menge, also 5 g, ab, verdünnt sie in einem 100 ccm Kölbchen mit Wasser bis zur Marke und entnimmt davon mit der Pipette 10 ccm. Das Resultat fällt dann bei weitem genauer aus, als wenn man 0,5 g Schwefelsäure gewogen hätte. — In gleicher Weise kann man mit festen Körpern, falls sie löslich sind, verfahren. Die

Maasskolben werden meist in Grössen von 25, 50, 100, 250, 500 und 1000 ccm Inhalt angewendet.

Die Maasscylinder sind hohe cylindrische Glasgefässe mit Fuss und eingeätzter Theilung. Sie sind entweder offen (Fig. 42) oder mit eingeschliffenen Glasstöpseln verschlossen (Fig. 41) und

Fig. 41.



Fig. 42.



enthalten meist grössere Volumina, z. B. 100, 250, 500, 1000 und mehr ccm; sie werden aber stets nur zu gröberen Messungen benutzt. Die mit Glasstopfen versehenen wendet man namentlich dann an, wenn zwei Flüssigkeiten in bestimmten Maassverhältnissen zusammen zu giessen und zu mischen sind.

Ueber den Gebrauch der Maassapparate.

Alle Maassapparate sind stets nur in wohlgereinigtem Zustande zu benutzen. Bei neu angeschafften genügt in den meisten Fällen zur Reinigung eine Behandlung mit verdünnter Salzsäure und nachheriges wiederholtes Ausspülen mit destillirtem Wasser. Ein reines Maassgefäss netzt nicht, d. h. die Flüssigkeit läuft aus demselben glatt ab, ohne dass an den verschiedenen Theilen des Gefässes Tropfen stehen bleiben. Dieser Umstand, der zu Fehlern Veranlassung giebt, tritt ein, wenn die Gefässe auch nur ganz wenig fettig sind. Um ihn zu beseitigen, reinigt man dieselben mit einer dünnen Sodalösung und falls dies erfolglos sein sollte, lässt man längere Zeit eine Mischung von Schwefelsäure und Kaliumdichromatlösung darin stehen. Letzteres Mittel hilft stets radical.

In Betreff des Füllens der Apparate ist es allgemeiner Grundsatz, eine Probeflüssigkeit niemals ohne Weiteres, selbst nicht in ganz trockene Maassgefässe einzufüllen, sondern dieselben vorher stets ein bis zweimal mit kleinen Mengen der einzufüllenden Flüssigkeit auszuspülen. Ist das Gefäss nicht trocken, so spült man meist dreimal aus.

Das Füllen der Büretten geschieht am besten mit Hülfe eines Trichters, dessen Ausflussrohr man an die Bürettenwandung anlehnt. Die Bürette wird nun bis über den Nullpunkt gefüllt. Luftblasen, welche entweder an den Wandungen der Bürette oder aber an der Oberfläche der Flüssigkeit sitzen können, entfernt man durch sanftes Klopfen mit dem Finger. Hierauf lässt man die Flüssigkeit kurze Zeit in starkem Strahle austreten, um die im unteren Theile der Bürette etwa befindlichen Luftblasen zu entfernen. Bei Glashahnbüretten lehrt der Augenschein sehr leicht, ob dieser Zweck erreicht ist, bei Quetschhahnbüretten überzeugt man sich davon, indem man den Kautschukschlauch zusammendrückt und sanft von unten nach oben hinaufstreift.

Um die Pipetten zu füllen, bringt man deren fein ausgezogenes Ende in die betreffende Flüssigkeit und saugt, indem man das obere Ende in den Mund nimmt, die Pipette langsam voll. Steht die Flüssigkeit ein Stück über der Marke, so nimmt man die Pipette rasch aus dem Munde, verschliesst ihre obere Oeffnung mit dem Zeigefinger und lässt den Ueberschuss der Flüssigkeit durch vorsichtiges Lüften des Fingers abtropfen. Beim Gebrauch der Pipetten hat man sich vorzusehen, dass man die aufzusaugende Flüssigkeit nicht in den Mund bekommt. Bei scharfen Flüssigkeiten, z. B. Säuren oder Alkalien oder bei ekelhaften Substanzen, z. B. Urin, vermeidet man dies dadurch, dass man die Pipette durch Anbringung eines Gummischlauches gleichsam verlängert, oder zwischen Pipette und dem Saugerohr eine Woulf'sche Flasche (leere Spritzflasche) einschaltet. Darüber, ob man die letzten, stets zurückbleibenden Tropfen aus Vollpipetten hinausblasen muss oder nicht, erhält man bei der Vergleichung derselben mit den Büretten oder Kolben Aufschluss. Niemals aber ist ein Maassgefäss so geaicht, dass man die letzten, den Glaswandungen adhärirenden Antheile der Probeflüssigkeiten etwa durch Nachspülen mit Wasser gewinnen müsste.

Zum Füllen der Maasskolben giesst man die Flüssigkeit bis nahe unterhalb der Marke ein und fügt den Rest mit Hülfe

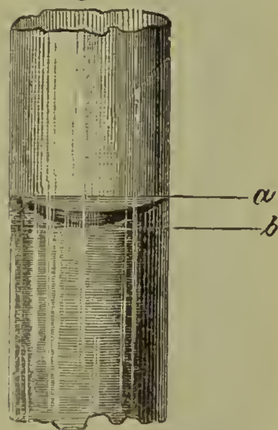
einer Pipette hinzu. In derselben Weise besorgt man auch das Füllen der Maasscylinder.

Das Ablesen.

In engen Gefässen bildet die Oberfläche von Flüssigkeiten keine ebene, sondern stets eine gekrümmte Fläche. Bei den hier für uns in Frage kommenden Flüssigkeiten ist die Krümmung der Oberfläche eine concave, bei Quecksilber dagegen eine convexe. Es rührt dies daher, dass bei wässrigen Flüssigkeiten die Anziehungskraft des Glases (Adhäsion) auf die Wassertheilchen die Cohäsionskraft, mit der die Wassermoleküle zusammengehalten werden, überwiegt. Diese Anziehung wird sich naturgemäss am kräftigsten an den der Glaswandung zunächst liegenden Schichten zeigen, weshalb diese am meisten emporgehoben werden. Man erhält daher eine concav gekrümmte Oberfläche. Umgekehrt zeigt das Quecksilber eine convex gekrümmte Oberfläche, weil in der Mitte der Flüssigkeitssäule die Cohäsionskraft des Quecksilbers am kräftigsten zur Geltung kommt.

Dieses Verhalten von Flüssigkeiten in engen Röhren ist nun für das Ablesen des Flüssigkeitsstandes in den Maassgefässen recht störend und erfordert daher, um bei maassanalytischen Arbeiten genaue Resultate zu erzielen, eine planmässige Schulung im Ablesen.

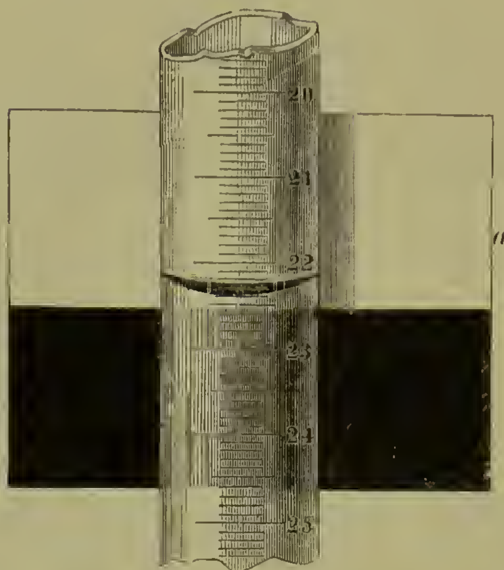
Fig. 43.



In Fig. 43 zeigt uns die Flüssigkeitssäule an ihrer Oberfläche die oben erwähnte concave Krümmung. Ein Blick auf die Figur lehrt uns, dass wir zwei Punkte für das Ablesen des Flüssigkeitsstandes benutzen können, nämlich die obere Flüssigkeitsgrenze *a* (den oberen Meniscus) und tiefsten Punkt des concaven Bogens *b* (den unteren Meniscus). Man hat sich nun ziemlich allgemein dahin verständigt, bei allen wasserhellen oder nur wenig gefärbten Flüssigkeiten stets den unteren Meniscus *b* zum Ablesen zu benutzen, und nur bei starkgefärbten, und deshalb wenigdurchsichtigen Flüssigkeiten, z. B. Chamäleonlösung, Jodlösung u. a. den oberen Rand *a* als Marke zu betrachten. Wie sich jedoch auch der Einzelne zu dieser

Frage verhalten sollte, absolut nothwendig ist es, dass in jedem einzelnen Falle die Ablesungen in der gleichen Weise vorge-

Fig. 44.



nommen werden, dass man also in einer Operation nicht etwa einmal den oberen, das andere Mal den unteren Meniscus zum Ablesen benutzt. Von Wichtigkeit ist ferner die Stellung, welche das Auge der Flüssigkeitsoberfläche gegenüber einnimmt. Alle Ablesungen, bei denen sich das Auge nicht in gleicher Ebene mit der Flüssigkeitsoberfläche befindet, sind falsch. Man muss sich daher bei allen Ablesungen die Bürette so einstellen, dass das Auge möglichst horizontal dem Niveau der Flüssigkeit sich befindet. Sehr zweckmässig für genaue Ablesungen ist folgende Einrichtung. Man klebt auf einen Streifen weisses Papier einen etwa halb so grossen Streifen schwarzes Glanzpapier. Bringt man nun die Berührungsgrenze von Schwarz und Weiss, das Schwarz nach unten, bis gegen 2—3 mm Entfernung von dem untersten Punkte der Flüssigkeitsoberfläche hinter die Bürette, so spiegelt sich die Oberfläche kohlschwarz gegen den weissen Hintergrund und man hat das genaueste Ablesen. — Eine andere Erleichterung für das richtige Ablesen sind die sog. Schwimmer. Dieselben sind cylindrische, hohle Glaskörper, welche, um ein stets senkrechtes Einstellen derselben zu ermöglichen, an ihrem unteren Ende eine mit Quecksilber gefüllte Kugel tragen. In der

Fig. 45.



Mitte des Glaskörpers ist ein horizontaler Kreis eingeritzt. Diesen Kreis benutzt man beim Ablesen als Marke, ohne die über derselben stehende Flüssigkeit zu berücksichtigen. Die Schwimmer ermöglichen ein recht bequemes Ablesen, indessen zeigen sie manche Uebelstände. Sind sie nämlich nicht ganz sorgfältig den Dimensionen der Büretten angepasst, so können sie zu groben Irrthümern führen. In zu engen Büretten klemmen sie sich, in zu weiten Büretten legen sie sich oft schief oder an eine Gefässwandung an und zeigen dann nicht mehr richtig, bisweilen auch sinken sie namentlich beim schnellen Ablassen der Flüssigkeit nicht gleichmässig mit derselben nieder, und man muss daher stets eine kurze Zeit verstreichen lassen, ehe man den Stand der Flüssigkeit definitiv notirt. Aus allen diesen Gründen wird der Gebrauch dieser Schwimmer allmählig wieder verlassen.

Fig. 46.



Was soeben von den Büretten bezüglich des Ablesens gesagt wurde, gilt auch von den Pipetten, Kolben und Maasscylindern. Die Flüssigkeit wird in diese stets so eingefüllt, dass ihr unterer Meniscus bei der Marke einsteht (Fig. 46). In Betreff der Maasskolben ist noch zu erwähnen, dass diese in der Regel auf Eingiessen geaicht, d. h. dass das Gefäss bis zur Marke wohl das angegebene Volumen fasst, dass man das gleiche Volumen aber nicht wieder erhält, wenn man den Kolben entleert, da geringe Flüssigkeitsmengen stets in den Gefässen zurückbleiben. Ganz feine Maasskolben besitzen zwei Marken, von denen die untere auf Eingiessen, die obere auf Ausgiessen geaicht ist.

Volumetrische Lösungen.

Man kann innerhalb gewisser Grenzen zu maassanalytischen Arbeiten jede Flüssigkeit benutzen, deren Gehalt genau bekannt ist, es kommt eben weniger darauf an, wie viel die betreffende Flüssigkeit enthält, wenn man nur diesen Gehalt möglichst genau festgestellt hat. Indessen erfordern solche empyrisch

dargestellte Lösungen für die verschiedenen Bestimmungen recht langweilige Berechnungen, welche man sich bei Anwendung sogen. Normallösungen erspart. Unter letzterem Namen versteht man solche Flüssigkeiten, deren Gehalt an gelösten Substanzen zu dem Atomgewicht bezw. dem Molekulargewicht derselben in einem einfachen Verhältniss steht. — Das Atomgewicht des Jods beispielsweise ist 127; eine Normal-Jodlösung ist eine solche, welche im Liter 127 g Jod enthält. Eine Zehntel-Normal-Jodlösung enthält im Liter nur den zehnten Theil dieser Jodmenge, also 12,7 g. — Das Molekulargewicht der Salzsäure (HCl) ist 36,5. Wir werden also als Normal-Salzsäure eine solche bezeichnen müssen, welche in einem Liter 36,5 g gasförmiger Salzsäure enthält. — Kaliumhydrat (KOH) hat das Molekulargewicht 56, mithin enthält eine Normal-Kaliumhydratlösung im Liter 56 g festes Kaliumhydrat. Ebenso wie bei der Salzsäure ist die im Liter der Normallösungen enthaltene Menge bei allen anderen einbasischen Säuren gleich dem Molekulargewicht, also bei der Salpetersäure (NO_3H) = 63, bei der Essigsäure ($C_2H_4O_2$) = 60. Etwas anders gestalten sich die Verhältnisse bei den mehrbasischen Säuren; die Normallösungen derselben enthalten im Liter nicht das Molekulargewicht, sondern das auf die einbasischen Säuren bezogene Aequivalentgewicht der ersteren.

Da bisher die Ausdrücke „Aequivalent“ und „Aequivalentgewicht“ sorgfältig vermieden worden sind, weil der Anfänger Atomgewicht, Molekulargewicht und Aequivalentgewicht erfahrungsmässig nicht recht auseinanderhalten kann, so ist es nöthig, diesen Begriff hier zu definiren. —

Versetzen wir eine Lösung von Kaliumhydroxyd mit Salzsäure, so können wir mit einiger Sorgfalt zu einem Punkte gelangen, wo alles Kaliumhydroxyd durch die Salzsäure in Kaliumchlorid verwandelt ist. Der Process erfolgt nach der Gleichung $KOH + HCl = H_2O + KCl$. Die Lösung von Kaliumhydroxyd, welche ursprünglich den rothen Lackmusfarbstoff bläute, thut dies nach dem Sättigen mit Salzsäure nicht mehr und falls wir vorsichtig operiren und jeden Ueberschuss an Säure vermeiden, kann es uns gelingen eine Lösung zu erhalten, welche gegen Lackmusfarbstoff überhaupt indifferent (d. h. neutral) ist. Die Gewichtsmengen, in denen wir Kaliumhydrat und Salzsäure zur Erzielung einer neutralen Flüssigkeit zusammenbringen müssen, lassen sich mit Einfachheit aus der oben angeführten Gleichung ersehen; wir

brauchen dazu 56 Th. reines festes Kaliumhydroxyd und 36,5 Th. gasförmige Salzsäure



$$\underset{56}{KOH} + \underset{36,5}{HCl} = \underset{18}{H_2O} + \underset{74,5}{KCl}$$

(oder 146 Th. — das ist 4 × 36,5 Th. — der 25procentigen officinellen Salzsäure). — Wir wissen nun aus Erfahrung, dass wir eine Base mit einer beliebigen Säure neutralisiren können, nur sind von den verschiedenen Säuren verschiedene Gewichtsmengen für diesen Zweck erforderlich. Fassen wir zunächst die Schwefelsäure ins Auge. Dieselbe ist eine zweibasische Säure und setzt sich mit Kaliumhydroxyd nach folgender Gleichung um:



$$\underset{2 \times 56}{2\,KOH} + \underset{98}{H_2SO_4} = \underset{36}{2\,H_2O} + \underset{174.}{K_2SO_4}$$

Wir brauchen also zur Neutralisirung von 2 Mol. Kaliumhydroxyd 1 Mol. Schwefelsäure oder nach Gewichtstheilen berechnet 112 Th. Kaliumhydroxyd und 98 Th. Schwefelsäure. — Für ein Molekül Kaliumhydroxyd (= 56 Gewichtstheilen) würde nur die Hälfte der Schwefelsäure also 49 Th. Schwefelsäure erforderlich sein. Wir würden also die Sättigung von 56 Gewichtstheilen Kaliumhydroxyd erreichen können entweder durch 36,5 Gew.-Th. gasförmiger Salzsäure oder aber durch 49 Gew.-Th. Schwefelsäure. Mithin sind 36,5 Th. gasförmiger Salzsäure äquivalent (das ist gleichwerthig) mit 49 Th. Schwefelsäure, d. i. die Hälfte des Molekulargewichtes der Schwefelsäure.

Unter dem Aequivalent im weiteren Sinne verstehen wir überhaupt diejenige Menge eines Körpers, welche im Stande ist, eine bestimmte Quantität eines anderen Körpers zu ersetzen; unter dem Aequivalent oder Aequivalentgewicht im Sinne der Maassanalyse aber ist diejenige Menge eines Körpers zu verstehen, welche im Stande ist, ein H-Atom zu ersetzen.

Alle Normalflüssigkeiten also enthalten im Liter ein Aequivalent der betreffenden Substanzen und da die Aequivalentgewichte zu den Atom- bez. Molekulargewichten aller chemischen Substanzen in einem einfachen Verhältnisse stehen, so erfahren die maassanalytischen Berechnungen bei Benutzung dieses Verfahrens eine ungemeine Vereinfachung.

Die maassanalytischen Lösungen sind durchweg und trotz der sorgfältigsten Aufbewahrung grösseren oder geringeren Veränderungen ausgesetzt. Ihr Gehalt wird dadurch verändert und die mit ihnen ausgeführten Bestimmungen würden bei Vernachlässigung dieses Umstandes häufig ungenaue Resultate ergeben. Es ist daher nothwendig, von Zeit zu Zeit seine Maassflüssigkeiten zu controliren. Im Nachstehenden sollen die von dem Arzneibuche angeführten Maassanalysen eingetheilt werden in Sättigungsanalysen, Jodometrische Analysen und Fällungsanalysen.

I. Sättigungsanalysen.

Dieselben gründen sich darauf, dass Säuren von Alkalien und umgekehrt Alkalien von Säuren gesättigt werden. Sie sind acidimetrische Analysen, wenn eine zu untersuchende Säure durch eine alkalische Probeflüssigkeit, alkalimetrische, wenn ein zu untersuchendes Alkali durch eine saure Probeflüssigkeit bestimmt wird; erstere sind die häufiger vorkommenden. Das Arzneibuch lässt alle Sättigungsanalysen durch zwei Probeflüssigkeiten, das Acidum hydrochloricum volumetricum und den Liquor Kalii hydrici volumetricus ausführen.

Acidum hydrochloricum volumetricum, Normal-Salzsäure, soll im Liter 36,5 g gasförmiger Salzsäure (Chlorwasserstoff HCl) enthalten. Man erhält diese Flüssigkeit, indem man 146 g (4 mal 36,5) der officinellen 25procentigen Salzsäure auf 1 Liter auffüllt. Der vorschriftsmässige Gehalt wird daran erkannt, dass 18,8 ccm der Säure genau 1 g frischgeglühtes reines Natriumcarbonat neutralisiren.



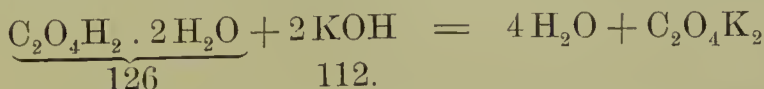
$$Na_2CO_3 + 2\,HCl = H_2O + CO_2 + 2\,NaCl$$
$$106 : 73.$$

Daraus ergiebt sich, dass 1 g Natriumcarbonat sättigen können 0,688 Salzsäure, nämlich

$$106 : 73 = 1 : x$$
$$x = 0{,}688.$$

Da diese Menge Chlorwasserstoff (0,688) in 18,8 ccm enthalten sein soll, so ergiebt sich, dass 1 ccm = 0,0365 g HCl enthält.

Liquor Kalii caustici volumetricus, Normal-Kalilauge. 56 g reines, kohlensäurefreies Aetzkali werden in Wasser gelöst und zu einem Liter aufgefüllt. Der richtige Gehalt ergiebt sich daraus, dass zur Sättigung von 1 g Oxalsäure 15,9 ccm dieser Flüssigkeit erforderlich sind. Denn die Sättigung der Oxalsäure durch Aetzkali erfolgt nach der Gleichung



$$\underbrace{C_2O_4H_2 . 2\,H_2O}_{126} + \underset{112.}{2\,KOH} = 4\,H_2O + C_2O_4K_2$$

Demnach erhält man diejenige Menge Kalihydrat, welche zur Sättigung von 1 g Oxalsäure erforderlich ist durch nachstehende Rechnung:

$$126 : 112 = 1 : x$$
$$x = 0{,}888.$$

Da diese Menge (0,888 g KOH) aber in 15,9 ccm der Normal-Kalilauge enthalten sein soll, so ergiebt sich, dass 1 ccm = 0,056 g KOH enthält.

Die soeben besprochenen beiden Probeflüssigkeiten sind Normallösungen, denn sie enthalten im Liter je ein Aequivalent von Salzsäure bezw. Kalihydrat. Sind die Lösungen richtig eingestellt, so neutralisirt 1 ccm der Kalilauge 1 ccm der Salzsäure, gerade so wie die ganzen je in 1 Liter enthaltenen Mengen von Salzsäure aus Kalihydrat sich gegenseitig sättigen.

Für die praktische Ausführung dieser Analysen ist es nun von Wichtigkeit zu wissen, wann die Sättigung von Basen durch Säuren oder umgekehrt erreicht ist, denn den meist farblosen Reactionsflüssigkeiten kann man dies nicht ohne Weiteres ansehen. Allerdings haben wir in den Reagenspapieren ein Mittel ungefähr zu bestimmen, ob eine Flüssigkeit sauer oder alkalisch reagirt, indessen der Gebrauch derselben zu diesem Zwecke ist unbequem und giebt zu Fehlern Veranlassung, weil selbst die geringen Mengen Flüssigkeit, welche bei der Prüfung mit Reagenspapier verbraucht werden, in Rechnung gezogen werden müssen. Es war daher ein sehr glücklicher Gedanke, den zu titrirenden Flüssigkeiten selbst solche Substanzen zuzusetzen, welche durch eine auffallende Veränderung anzeigen, ob eine Sättigung erfolgt ist oder nicht. Derartige Substanzen nennt man Indicatoren. Im vorliegenden Falle sind es

durchweg Farbsubstanzen, welche durch ihr verschiedenes Verhalten in saurer oder alkalischer Lösung die Beendigung einer Reaction anzeigen. Die für die Bestimmungen des Arzneibuches gebrauchten Indicatoren sind namentlich folgende:

1) Phenolphtaleïn, wie der Name andeutet ein Derivat des Phenols und der Phtalsäure, ist in saurer Lösung farblos, durch die geringsten Mengen von freiem Alkali wird seine Lösung jedoch schön violettroth gefärbt. Dieser sonst sehr brauchbare Indicator kann nicht benutzt werden bei Anwesenheit von Ammoniakverbindungen; auch freie Kohlensäure, die sich z. B. bei Bestimmung kohlensaurer Salze stets entwickelt, stört seine Anwendbarkeit. Man benutzt eine 1procentige Lösung des Phenolphtaleïns in verdünntem Weingeist namentlich zur Bestimmung der Säuren und setzt stets eine gleiche Anzahl von Tropfen den zu bestimmenden Flüssigkeiten zu.

2) Coehenilletinctur dureh Maceration von 3 Th. Coecionella mit 50 Th. Spiritus und 200 Th. Wasser zu erhalten. Der Farbstoff der Coehenilletinetur ist in neutraler und saurer Flüssigkeit gelbroth, in alkalischer dagegen rothviolett. Da der Farbenübergang ein ziemlich seharfer ist, auch dureh freie Kohlensäure nieht sehr beeinträehtigt wird, so ist dieser Indieator namentlieh zur Bestimmung der kohlensauren Alkalien zu benutzen. Unbrauehbar erweist er sieh bei Anwesenheit von essigsauren Salzen, welche gleichfalls schon eine violette Färbung desselben bedingen, und von Eisen und von Thonerdeverbindungen, welehe mit dem Farbstoff unlösliehe Laeke geben.

Einer der wichtigsten Indieatoren ist der Laekmusfarbstoff in der Form der Lackmustinetur. Derselbe hat die werthvolle Eigenschaft, sowohl mit Alkalien (blau) als aueh mit Säuren (roth) charaeteristisehe Färbungen zu geben, ferner aueh für Ammoniakverbindungen brauehbar zu sein. Dagegen besitzt er den Uebelstand, dass der Uebergang von Roth in Blau und umgekehrt kein sehneller ist, sondern dureh ein violettes Stadium hindurehgeht, ferner dass der Farbstoff aueh dureh freie Kohlensäure geröthet wird. Aus diesem Grunde muss etwa gebildete Kohlensäure bei seiner Benutzung durch Kochen entfernt werden.

Die Ausführung der maassanalytischen Arbeiten erfolgt in der Weise, dass man die zu bestimmende Flüssigkeit in ein Kölbchen (Erlenmeyer) bringt, eine stets gleiche Menge des für den einzelnen Fall passenden Indicators hinzufügt und nun, indem man in der rechten Hand das Kölbchen hält, mit der linken Hand aber den Hahn der Bürette dirigirt, so viel von der Flüssigkeit zuträufeln lässt, bis die gewünschte Reaction eintritt. Das Kölbchen ist dabei sanft zu agitiren. In vielen Fällen zieht man den Gebrauch eines Becherglases dem der Kolben vor und bewirkt dann die Mischung der Flüssigkeit durch Agitiren mit einem dünnen Glasstabe. Vor Beginn jeder Operation, ebenso nach Beendigung derselben, hat

man den Stand der Probeflüssigkeit in der Bürette genau zu notiren; man darf sich in dieser Beziehung nie auf sein Gedächtniss verlassen, da dieses nur zu oft versagt. Niemals ferner darf man sich mit einer Bestimmung begnügen; man darf vielmehr die Aufgabe erst dann als gelöst betrachten, wenn mindestens zwei aufeinander folgende Bestimmungen das gleiche Resultat geben. Bei geringen Abweichungen nimmt man als Resultat das Mittel der gefundenen Zahlen an.

Bei der Berechnung der gefundenen Zahlen ist zu beachten, dass das Arzneibuch bei Flüssigkeiten die zu titrirenden Mengen gewöhnlich abmessen lässt. Es ist daher zur Berechnung des Procentgehaltes in diesen Fällen noch eine Umrechnung unter Berücksichtigung des specifischen Gewichtes der zu untersuchenden Flüssigkeit erforderlich.

a. Acidimetrische Analysen.

Essigsäure enthaltende Flüssigkeiten.

Probeflüssigkeit: *Normal-Kalilauge.* 1 ccm = 0,056 g KOH.
Indicator: *Phenolphtaleïn.*

Die Umsetzung zwischen Kaliumhydroxyd und Essigsäure findet nach folgender Gleichung und in den unter die Formeln gesetzten Gewichtsverhältnissen statt.



$$\underset{56}{KOH} + \underset{60}{CH_3COOH} = H_2O + CH_3COOK$$

Daraus ergiebt sich, dass je 1 ccm der Normal-Kalilauge, welcher 0,056 g KOH enthält, genau 0,06 g Essigsäure sättigen wird.

1) *Acetum.* 10 ccm sollen zur Neutralisation 10 ccm Normal-Kalilauge verbrauchen.

$$10 \times 0,06 = 0,6.$$

Die in 10 ccm enthaltene Menge Essigsäure ist also = 0,6 g; für 100 ccm ergiebt sich die Zahl 6 g, daher ist der Essig, weil sein spec. Gewicht demjenigen des Wassers fast gleich kommt, 6procentig.

2) *Acetum pyrolignosum crudum.* 10 ccm sollen mindestens 10 ccm der Normal-Kalilauge zur Neutralisation verbrauchen, der rohe Holzessig soll daher mindestens 6 % Essigsäure enthalten.

3) *Acetum pyrolignosum rectificatum.* 10 ccm sollen zur Sättigung mindestens 7,5 ccm der Normal-Kalilauge erfordern. $7{,}5 \times 0{,}06 = 0{,}45$. Der rectificirte Holzessig soll daher mindestens 4,5 % Essigsäure enthalten.

4) *Acetum Scillae.* 10 ccm sollen 8,3—8,5 ccm der Normal-Kalilauge verbrauchen.

$$8{,}3 \times 0{,}06 = 0{,}498$$
$$8{,}5 \times 0{,}06 = 0{,}51.$$

Es enthalten also 10 ccm Acetum Scillae 0,498—0,51 g, oder 100 ccm enthalten 4,98—5,1 g Essigsäure.

5) *Acidum aceticum.* 5 ccm einer Mischung aus 1 Th. Essigsäure und 9 Th. Wasser sollen mindestens 8 ccm Normal-Kalilauge sättigen.

$$8 \times 0{,}06 = 0{,}48.$$

0,5 g der officinellen Essigsäure enthält also 0,48 wasserfreier Essigsäure (CH_3COOH), mithin enthalten 100 g davon 96 g, die off. Essigsäure ist also 96procentig.

6) *Acidum aceticum dilutum.* 5 ccm sollen zur Sättigung 26 cm Normal-Kalilauge verbrauchen.

$$26 \times 0{,}06 = 1{,}56 \text{ g Essigsäure.}$$

Diese 1,56 g Essigsäure sind unter Zugrundelegung des spec. Gewichtes 1,041 für die verdünnte Essigsäure in 5,2 g Acid. acetic. dil. enthalten

$$5{,}2 : 1{,}56 = 100 : x \quad x = 30.$$

Daher enthalten 100 g Acid. acetic. dil. = 30 g Essigsäure. Mit anderen Worten: die verdünnte Essigsäure ist 30procentig.

Ameisensäure enthaltende Flüssigkeiten.

Die Sättigung von Ameisensäure durch Kaliumhydrat erfolgt nach der nachstehenden Gleichung mit den angegebenen Gewichtsverhältnissen.



$$\underset{56}{KOH} + \underset{46.}{H.COOH} = H_2O + H.COOK$$

1 ccm der Normal-Kalilauge, welcher 0,056 g KOH enthält, sättigt also genau 0,046 g Ameisensäure.

Acidum formicicum. 5 ccm der officinellen Ameisensäure sollen zur Sättigung 28—29 ccm der volum. Kalilauge erfordern.

$$28 \times 0{,}046 \text{ g} = 1{,}288$$
$$29 \times 0{,}046 \text{ g} = 1{,}334.$$

Unter Zugrundelegung des spec. Gewichtes 1,060—1,063 sind diese Mengen

aber in rund 5,3 g Acid. formicicum enthalten, mit anderen Worten: die Ameisensäure des Arzneibuches ist rund 25 procentig.

Salzsäure enthaltende Flüssigkeiten.

Die Neutralisation der Salzsäure durch Kaliumhydrat geht nach der folgenden Formel und den beigesetzten Gewichtsverhältnissen vor sich.



$$\underset{56}{KOH} + \underset{36{,}5.}{HCl} = H_2O + KCl$$

Es entspricht daher je ein ccm der Normal-Kalilauge, welcher 0,056 g KOH enthält, stets 0,0365 g gasförmiger Salzsäure (HCl).

Acidum hydrochloricum. 5 ccm sollen zur Sättigung 38,5 ccm Normal-Kalilauge erfordern.

$$38{,}5 \times 0{,}0365 = 1{,}405.$$

Diese 1,405 g HCl sind in 5 ccm = 5,62 g Acid. hydrochloric. enthalten, daher ist die Salzsäure des Arzneibuches 25 procentig.

Salpetersäure enthaltende Flüssigkeiten.

Die Umsetzung zwischen Kaliumhydrat und Salpetersäure erfolgt nach nachstehender Gleichung und den darunter gesetzten Gewichtsverhältnissen.



$$\underset{56}{KOH} + \underset{63.}{HNO_3} = H_2O + KNO_3$$

1 ccm der volum. Kalilauge entspricht daher 0,063 g wasserfreier Salpetersäure (HNO_3).

Acidum nitricum. 5 ccm Salpetersäure sollen zur Neutralisation 22,9 ccm Normal-Kalilauge erfordern.

$$22{,}9 \times 0{,}063 = 1{,}4427.$$

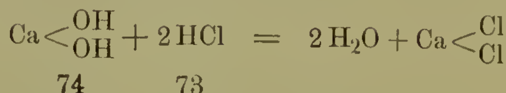
Diese Menge von 1,4427 g HNO_3 ist in 5 ccm = 5,765 g Acid. nitric. enthalten, daher ist das letztere 25 procentig.

b. Alkalimetrische Analysen.

Probeflüssigkeit: *Normal-Salzsäure.* 1 ccm = 0,0365 HCl.
Indicator: Cochenilletinctur oder Methylorange.

Man setzt die Cochenille-Tinctur zu der zu untersuchenden Lösung und fügt die Säure bis zum Uebergang der rothvioletten Farbe in Gelb zu. Liegen kohlensaure Salze vor, so ist die durch den Zusatz der Salzsäure entwickelte Kohlensäure durch Erhitzen zu verjagen. Die Titration wird hierauf mit der wieder erkalteten Flüssigkeit zu Ende geführt.

Aqua Calcariae. 100 ccm Kalkwasser, mit 4,0 ccm Normal-Salzsäure versetzt, dürfen keine saure Flüssigkeit geben. Da die Reaction zwischen Calciumhydroxyd und Salzsäure wie folgt verläuft,



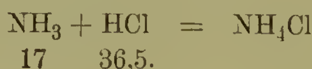
$$Ca<^{OH}_{OH} + 2\,HCl = 2\,H_2O + Ca<^{Cl}_{Cl}$$
$$74 \qquad 73$$

so entspricht 1 ccm der volum. Salzsäure = 0,037 Calciumhydroxyd. Es entsprechen daher die verbrauchten 4 ccm Salzsäure = 0,148 g Calciumhydroxyd, denn

$$4{,}0 \times 0{,}037 = 0{,}148.$$

100 ccm Kalkwasser sollen daher mindestens 0,148 g Calciumhydroxyd enthalten.

Liquor Ammonii caustici. 5 ccm desselben sollen zur Sättigung 28,2 ccm Normal-Salzsäure verbrauchen. Die Reaction zwischen Ammoniak und Salzsäure geht nach folgender Gleichung vor sich:



$$NH_3 + HCl = NH_4Cl$$
$$17 \qquad 36{,}5.$$

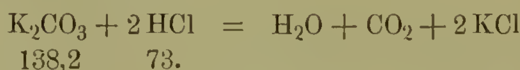
Daraus ergiebt sich, dass 1 ccm Normal-Salzsäure = 0,017 g gasförmiges Ammoniak (NH_3) sättigen wird.

Den zu verbrauchenden 28,2 ccm entsprechen daher 0,4794 g

$$28{,}2 \times 0{,}017 = 0{,}4794 \text{ g}$$

gasförmiges Ammoniak. Da diese Menge in 5 ccm = 4,8 g des Präparates enthalten sein soll, so findet man den Gehalt der off. Ammoniakflüssigkeit an gasförmigem Ammoniak zu fast 10 Procent.

Kalium carbonicum. Die Umsetzung zwischen Kaliumcarbonat und Salzsäure erfolgt nach der Gleichung



$$K_2CO_3 + 2\,HCl = H_2O + CO_2 + 2\,KCl$$
$$138{,}2 \qquad 73.$$

Daraus ergiebt sich, dass 1 ccm der Normal-Salzsäure 0,0691 g reines Kaliumcarbonat sättigt.

Das Arzneibuch schreibt vor, dass 1 g des reinen Kaliumcarbonates 13,7 ccm Normal-Salzsäure zur Sättigung verbrauchen sollen.

$$13{,}7 \times 0{,}0691 = 0{,}09466.$$

Daher enthält Kalium carbonicum mindestens 94,66 % (rund 95 %) K_2CO_3.

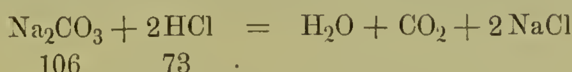
Kalium carbonicum crudum. 1 g desselben sollen zur Sättigung 13 ccm der volum. Salzsäure verbrauchen.

$$13 \times 0{,}0691 = 0{,}898 \text{ g}.$$

Daraus ergiebt sich, dass die Pottasche mindestens 89,8 % (rund 90 %) K_2CO_3 enthalten soll.

Natrium carbonicum. 1 g Natriumcarbonat soll zur Sättigung nicht weniger als 7 ccm Normal-Salzsäure erfordern.

Da die Umsetzung zwischen wasserfreiem Natriumcarbonat und Salzsäure nach folgender Gleichung sich vollzieht:



$$\underset{106}{Na_2CO_3} + \underset{73}{2HCl} = H_2O + CO_2 + 2NaCl$$

so sättigt 1 ccm Normal-Salzsäure, welcher 0,0365 g HCl enthält, 0,053 g Na_2CO_3.

Den zur Sättigung von 1 g Natriumcarbonat zu verbrauchenden 7 ccm Normal-Salzsäure entsprechen daher

$$7 \times 0{,}053 = 0{,}371 \text{ g } Na_2CO_3.$$

Da diese Menge in 1 g Natrium carbonicum enthalten ist, so enthält dasselbe 37,1 % (rund 37 %) wasserfreies Natriumcarbonat Na_2CO_3.

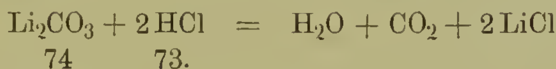
Natrium carbonicum siccum. 1 g desselben soll zur Sättigung nicht weniger als 14 ccm Normal-Salzsäure verbrauchen.

$$14 \times 0{,}053 = 0{,}742.$$

D. h. Natrium carbonicum siccum soll nicht weniger als 74,2 % wasserfreies Natriumcarbonat Na_2CO_3 enthalten.

Lithium carbonicum. 0,5 g des bei 100° getrockneten Salzes dürfen nicht weniger als 13,4 ccm Normal-Salzsäure zur Sättigung erfordern.

Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung



$$\underset{74}{Li_2CO_3} + \underset{73.}{2HCl} = H_2O + CO_2 + 2LiCl$$

Daher sättigt 1 ccm Normal-Salzsäure, welcher 0,0365 g HCl enthält, 0,037 g Li_2CO_3.

$$13{,}4 \times 0{,}037 = 0{,}4958 \text{ g } Li_2CO_3.$$

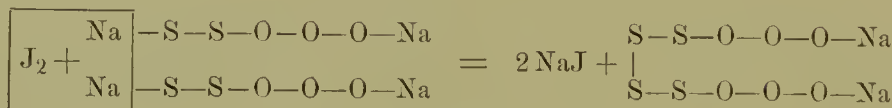
D. h. Lithiumcarbonat soll rund 99 % Li_2CO_3 enthalten. Würden weniger als 13,4 ccm Normal-Salzsäure verbraucht werden, so wäre dies ein Zeichen, dass das Lithiumcarbonat durch Natriumcarbonat oder Kaliumcarbonat verunreinigt ist, denn um 0,0365 g Salzsäure zu sättigen, bedarf man nur 0,037 g Li_2CO_3, dagegen 0,053 g Na_2CO_3 oder 0,069 g K_2CO_3.

Die Ausführung dieser letzten fünf Bestimmungen geschieht entweder in der Weise, dass man die gewogene Menge des Alkalicarbonates in Wasser

löst und nun unter Zusatz von Cochenille-Tinctur so lange von der volum. Salzsäure zufliessen lässt, bis die violette Färbung in Rothgelb übergeht; in diesem Falle muss nach dem jedesmaligen Säurezusatz die Flüssigkeit erwärmt werden, um die freigemachte Kohlensäure zu verjagen. Oder aber man setzt dem gelösten Alkalicarbonat direct von der volumetrischen Salzsäure einen kleinen Ueberschuss hinzu, erwärmt ¼—½ Stunde auf dem Wasserbade, fügt nach dem Erkalten etwas Phenolphtaleïnlösung hinzu und setzt nun von der volumetrischen Kalilauge zu, bis dauernde Rothfärbung eintritt. Die verbrauchten Cubikcentimeter Kalilauge sind dann natürlich von der in Anwendung gebrachten Säuremenge abzuziehen; dieselben repräsentiren diejenige Säuremenge, welche absichtlich zu viel zugesetzt worden war. Benützt man als Indicator Methylorange (Tropaeolin), so kann man in der Kälte ohne Rücksicht auf die entweichende Kohlensäure titriren, da dieser Indicator durch Kohlensäure nicht beeinflusst wird.

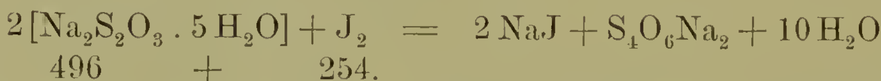
II. Jodometrische Analysen.

Jodlösungen werden von unterschwefligsaurem Natrium entfärbt unter Bildung von Jodnatrium und tetrathionsaurem Natrium



$$J_2 + \begin{array}{l} Na-S-S-O-O-O-Na \\ Na-S-S-O-O-O-Na \end{array} = 2\,NaJ + \begin{array}{l} S-S-O-O-O-Na \\ | \\ S-S-O-O-O-Na \end{array}$$

oder zusammengezogen geschrieben



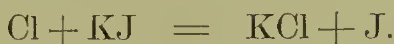
$$\begin{array}{ccc} 2\,[Na_2S_2O_3\,.\,5\,H_2O] + J_2 & = & 2\,NaJ + S_4O_6Na_2 + 10\,H_2O \\ 496 \quad + \quad 254. & & \end{array}$$

Da das Natriumthiosulfat mit 5 Mol. Wasser krystallisirt, so ergiebt sich als Molekulargewicht für die Verbindung $Na_2S_2O_3 + 5\,H_2O$ die Zahl 248; das Jod hat das Atomgewicht 127. — Würde man also 496 g krystall. Natriumthiosulfat mit 254 g Jod zusammenbringen, so würden sich Jodnatrium und tetrathionsaures Natrium bilden, die Flüssigkeit würde nunmehr weder Natriumthiosulfat noch freies Jod enthalten, aber die geringste, weiter zugesetzte Menge Jod würde nicht mehr gebunden werden, sondern könnte, da wir im Stärkekleister ein vorzügliches Reagens auf freies Jod besitzen, mit grosser Schärfe erkannt werden.

Wir besitzen aber in dieser Reaction nicht nur eine sehr bequeme Methode, um freies Jod als solches zu bestimmen, vielmehr können wir mit ihrer Hülfe auch alle diejenigen Körper maassanalytisch bestimmen, welche aus Jodmetallen, z. B. Kaliumjodid,

bestimmte Mengen von Jod zu entbinden vermögen. Dahin gehören Chlorwasser, Chlorkalk und Eisenoxydsalze.

Liquor Jodi volumetricus. Zehntel-Normal-Jodlösung. 12,7 g reines trockenes Jod werden in 20 g reinem Jodkalium und etwa 100 ccm Wasser gelöst, diese Lösung wird schliesslich mit Wasser bis zu 1 Liter aufgefüllt. Zur Bereitung dieser Probeflüssigkeit darf nicht das officinelle Jod benutzt werden, da dieses stets mit geringen Mengen Chlorjod verunreinigt ist. Reines Jod erhält man dadurch, dass man das officinelle Jod mit etwa dem gleichen Gewicht chlorfreiem Jodkalium zusammenreibt und die Mischung einer vorsichtigen Sublimation unterwirft. Vorhandenes Chlor wird hierbei an Kalium gebunden.



$$Cl + KJ = KCl + J.$$

Das durch diese Sublimation gereinigte Jod wird über Schwefelsäure getrocknet.

Liquor Natrii thiosulfurici volumetricus. Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung. 24,8 g reines krystallisirtes Natriumthiosulfat werden in Wasser gelöst und zu 1 Liter aufgefüllt. Die Richtigkeit der Lösung ergiebt sich daraus, dass 0,3 g des nach vorstehend angegebener Methode gereinigten Jods in Jodkalium gelöst zur Entfärbung 23,6 ccm derselben verbrauchen.

1 ccm der Natriumthiosulfatlösung enthält 0,0248 g Natriumthiosulfat, es sind also in 23,6 ccm enthalten = 0,58528 g Natriumthiosulfat. Die dieser Menge entsprechende Quantität Jod wird durch folgende Rechnung gefunden:

$$496 : 254 = 0{,}58528 : x$$
$$x = 0{,}2999,$$

also fast genau 0,3 g Jod.

Sind beide Lösungen richtig bereitet, so muss 1 ccm der Natriumthiosulfatlösung gerade hinreichen, um 1 ccm der Jodlösung zu entfärben.

Liquor Amyli cum Zinco jodato. Jodzinkstärkelösung. Zur Darstellung werden 4 g Stärke, 20 g Chlorzink und 100 g Wasser unter Ersetzung des verdampfenden Wassers so lange gekocht, bis die Stärke fast vollkommen gelöst ist. Hierauf setzt man 2 g reines trockenes Zinkjodid hinzu, verdünnt mit Wasser bis zu 1 Liter und filtrirt. — Diese Lösung dient an Stelle einer gewöhnlichen

Stärkelösung als Indicator für die mit Jodlösung auszuführenden Analysen. Ihre Anwendung beruht darauf, dass Stärkelösung schon mit den geringsten Mengen Jod eine blaue Färbung giebt (Jodstärke), dass die entstandene Blaufärbung aber verschwindet, wenn das Jod durch Natriumthiosulfat gebunden wird. — Der Zusatz von Chlorzink ist vorgeschrieben, um die Stärkelösung vor Verderben zu schützen, das zugesetzte Zinkjodid hat wohl den Zweck, etwa eingetretene Zersetzung sofort anzuzeigen.

Die praktische Ausführung der im Nachstehenden angeführten Bestimmungen geschieht folgendermaassen:

Liegt zur Untersuchung Jod in Substanz vor, z. B. Jodum oder Tinctura Jodi, so bringt man dieses durch Zusatz von reinem Jodkalium und Wasser in Lösung; hierauf fügt man etwas Liquor Amyli hinzu und lässt von der volum. Natriumthiosulfatlösung so viel hinzulaufen, bis die blaue Farbe der Flüssigkeit eben verschwindet. — Ist nicht Jod selbst, sondern eine Substanz zu untersuchen, welche aus Jodmetallen Jod entbindet, so setzt man derselben einen Ueberschuss von reinem jodsäurefreiem Jodkalium zu, verdünnt mit Wasser, fügt Liquor Amyli volumetrici oder auch nur Stärkelösung hinzu und verfährt wie eben angegeben. Hervorzuheben ist, dass diese Bestimmungen ebenso gut in neutraler wie in saurer Flüssigkeit ausgeführt werden können; in alkalischer Flüssigkeit sind sie jedoch nicht ausführbar. Ferner muss die Titrirung in der Kälte stattfinden, da die blaue Färbung der Jodstärke beim Erhitzen verschwindet. (Nach dem Erkalten tritt sie allerdings wieder ein.)

Jodum. 0,2 g Jod und 1,0 g Jodkalium werden in 20 ccm Wasser gelöst und mit etwas Stärkelösung versetzt. Zum Verschwinden der entstandenen Blaufärbung sollen mindestens 15,6 ccm der $^1/_{10}$-Natriumthiosulfatlösung erforderlich sein.

1 ccm der $^1/_{10}$ Natriumthiosulfatlösung entspricht = 0,0127 g Jod.

$$15,6 \times 0,0127 = 0,19812 \text{ g Jod.}$$

Da diese Mengen in 0,2 g des officinellen Jods enthalten sein sollen, so ergiebt sich für dieses ein Gehalt von 99,06 an reinem Jod.

Tinctura Jodi. 2,0 ccm Jodtinctur müssen nach Zusatz von 25 ccm Wasser und 0,5 g Jodkalium und etwas Stärkelösung zur Bindung des Jods nicht weniger als 12,1 ccm der $^1/_{10}$-Natriumthiosulfatlösung verbrauchen.

$$12,1 \times 0,0127 = 0,15365 \text{ g Jod.}$$

Da diese Menge in 2,0 g Tinct. Jodi enthalten sein soll, so ergiebt sich für diese ein Gehalt von 7,68 % an Jod.

Aqua chlorata. Werden 25 g Chlorwasser in eine wässrige Lösung von 1,00 Jodkalium eingegossen und etwas Stärkelösung zugemischt, so sollen zur Bindung des ausgeschiedenen Jods (d. h. bis zum Verschwinden der Blaufärbung) nicht weniger als 28,2 ccm der $^1/_{10}$-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden.

Diese Bestimmung beruht darauf, dass aus Jodkalium durch Chlor in nachstehenden Verhältnissen Jod in Freiheit gesetzt wird.



$$\underset{35,5}{Cl} + KJ = KCl + \underset{127.}{J}$$

Die den verbrauchten 28,2 ccm der $^1/_{10}$-Natriumthiosulfatlösung entsprechende Jodmenge beträgt 0,35814 g.

$$28,2 \times 0,0127 = 0,35814.$$

Die dieser Jodmenge entsprechende Quantität Chlor ergiebt sich durch folgende Rechnung:

$$127 : 35,5 = 0,35814 : x$$
$$x = 0,1001 \text{ g Chlor.}$$

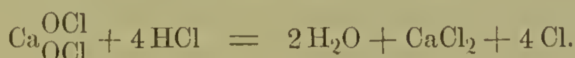
Indessen hat man gar nicht nöthig, diese etwas complicirte Rechnung anzustellen, da 127 g Jod = 35,5 g Chlor entsprechen, so muss die von 1 ccm der volum. Natriumthiosulfatlösung zu bindende Menge von 0,0127 g Jod = 0,00355 g Chlor entsprechen. Dieses Gewicht mit der Zahl 28,2 (der verbrauchten Cubikcentimeter) multiplicirt, ergiebt gleichfalls 0,1001 Chlor.

$$28,2 \times 0,00355 = 0,1001 \text{ g Chlor.}$$

Da diese Menge in 25 g Chlorwasser enthalten sein soll, so ergiebt sich ein Minimalgehalt von 4,004 g gasförmigem Chlor in 1000 g Chlorwasser.

Calcaria chlorata. Werden 0,5 g Chlorkalk mit einer Lösung von 1 g Kaliumjodid in 20 ccm Wasser gemischt und mit 20 Tropfen Salzsäure angesäuert, so sollen nach Zusatz von etwas Stärkelösung zur Bindung des ausgeschiedenen Jods (d. h. zum Verschwinden der Blaufärbung) mindestens 35,2 ccm der $^1/_{10}$-Natriumthiosulfatlösung erforderlich sein.

Der Werth des Chlorkalkes beruht auf seinem Gehalt an unterchlorigsaurem Calcium. Nur dieses, nicht aber das gleichzeitig vorhandene Chlorcalcium giebt auf Zusatz von Salzsäure freies Chlor



$$Ca^{OCl}_{OCl} + 4\,HCl = 2\,H_2O + CaCl_2 + 4\,Cl.$$

In der Praxis berechnet man die gefundene Chlormenge nicht erst auf unterchlorigsaures Calcium, sondern giebt direct die gefundene Menge „wirksamen Chlors“ in Procenten an. Bei der Ausführung der Bestimmung hat man sich genau an die Vorschrift des Arzneibuchs zu halten. Es darf nicht weniger Jodkalium und nicht mehr Salzsäure als vorgeschrieben angewendet werden. Ferner darf die Natriumthiosulfatlösung nicht zu rasch zu-

gesetzt werden, damit sie von der vorhandenen Salzsäure nicht zersetzt wird ($Na_2S_2O_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2O + S + SO_2$), bevor sie mit dem Jod in Reaction treten kann. Zur Berechnung kann man die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter der Natriumthiosulfatlösung aus den bei Aqua chlorata angegebenen Gründen direct mit der 1 ccm der Natriumthiosulfatlösung entsprechenden Chlormenge 0,00355 g multipliciren.

$$35{,}2 \times 0{,}00355\ g = 0{,}1249\ g \text{ Chlor.}$$

Da diese Menge in 0,5 g Chlorkalk mindestens enthalten sein soll, so ergeben sich für diesen 24,98 % (oder rund 25 %) an „wirksamem Chlor" als Minimalgehalt.

Bestimmungen von Eisenpräparaten.

Eisenoxydsalze (Ferrisalze) machen aus Jodkalium gleichfalls Jod frei. Dieser Process verläuft mit Zugrundlegung von Ferrichlorid wie folgt:



$$Fe_2Cl_6 + 2KJ = 2KCl + Fe_2Cl_4 + J_2.$$

Da die Verbindung Fe_2Cl_6 das Vorhandensein von 2 Atomen Fe voraussetzt, so werden je 2 Atomen Jod auch 2 Atome metallisches Eisen, also 254 Th. Jod demnach 112 Th. Eisen entsprechen. — 1 ccm der volum. Natriumthiosulfatlösung bindet 0,0127 g Jod. Dieser Menge entsprechen nach der folgenden Berechnung 0,0056 g metall. Eisen.

$$254 : 112 = 0{,}0127 : x$$
$$x = 0{,}0056.$$

Es entspricht daher jeder bei diesen Bestimmungen verbrauchte Cubikcentimeter der volum. Natriumthiosulfatlösung 0,0056 g metall. Eisen.

Liegen zur Bestimmung Präparate vor, welche das Eisen schon in der Form der Oxydreihe enthalten, so kann man dieselben direct, event. nach Zufügung von etwas Salzsäure oder Schwefelsäure, auf Jodkalium einwirken lassen. — Ist das Eisen jedoch als Oxydul vorhanden, so muss es zunächst in die Oxydreihe übergeführt werden. Das Arzneibuch lässt dies durch Kaliumpermanganat geschehen, indem man von diesem soviel zugefügt, bis die Flüssigkeit schwach roth tingirt erscheint, also ein Ueberschuss von Kaliumpermanganat vorhanden ist. Enthält das zu bestimmende Präparat leicht oxydirbare Bestandtheile, z. B. Zucker, so wird von diesen der Ueberschuss des Permanganates reducirt. Ist dies nicht der

Fall, so fügt man etwas Alkohol hinzu. Dieser reducirt wohl das Permanganat zu Manganoxydul, wirkt aber auf das gebildete Eisenoxyd nicht ein. Metallisches Eisen wird natürlich erst zu Oxydulsalzen gelöst, worauf diese, wie beschrieben, in Oxydsalze übergeführt werden. — Bei der Ueberführung der Oxydulsalze in Oxydsalze ist so zu verfahren, dass man zu den Oxydulsalzlösungen so lange Kaliumpermanganatlösung zufliessen lässt, bis eine dauernde (oder bei zuckerhaltigen Substanzen) eine kurze Zeit beständige schwache, aber deutliche Röthung zu beobachten ist. Nachdem dieselbe entweder freiwillig oder nach Zusatz von Weingeist verschwunden ist, fügt man das Jodkalium zu u. s. w. Unter keinen Umständen darf das Jodkalium zu der noch rothgefärbten Flüssigkeit zugefügt werden, da sonst zu hohe Resultate erzielt werden würden, indem die durch das Kaliumpermanganat in Freiheit gesetzte Jodmenge mitgemessen wird.

Ferrum pulveratum. 1 g gepulvertes Eisen werde in 25 ccm verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Lösung auf 100 ccm verdünnt. 10 ccm dieser Lösung werden mit Kaliumpermanganatlösung bis zur schwachen bleibenden Röthung versetzt, hierauf fügt man einige Tropfen Weingeist und nach erfolgter Entfärbung 1 g Kaliumjodid hinzu und erwärmt in geschlossenem Gefässe $\frac{1}{2}$ Stunde lang bei 40°. Nach dem Erkalten müssen zur Bindung des ausgeschiedenen Jods mindestens 17,5 ccm $\frac{1}{10}$-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden.

$$17{,}5 \times 0{,}0056 = 0{,}098 \text{ g Fe.}$$

Da diese Menge in 0,1 g Eisenpulver enthalten sein soll, so ergiebt sich ein geforderter Mindestgehalt von 98% metallischem Eisen (Fe). —

Ferrum reductum. Man digerire in einem 100 ccm Kölbchen 1 g reducirtes Eisen mit 5 g zerriebenem Quecksilberchlorid und 50 ccm Wasser unter Luftabschluss und häufigem Umschwenken 1 Stunde lang im Wasserbade. Nach dem Erkalten füllt man bis zur Marke mit Wasser auf und filtrirt durch ein trockenes Filter. 10 ccm des Filtrates werden mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure, hierauf mit Kaliumpermanganat versetzt. Nach der Entfärbung der Lösung durch Weingeist fügt man 1 g Kaliumjodid hinzu und erwärmt $\frac{1}{2}$ Stunde lang bei 40° C. Nach dem Erkalten müssen zur Bindung des ausgeschiedenen Jods mindestens 16 ccm $\frac{1}{10}$-Natriumthiosulfatlösung erforderlich sein.

$$16 \times 0{,}0056 = 0{,}0896 \text{ g Fe.}$$

Da diese Menge (0,0896 g Fe) in 0,1 g reducirtem Eisen mindestens enthalten sein soll, so ergiebt sich für dasselbe ein geforderter Mindestgehalt von 89,6% (rund 90%) metallischem Eisen (Fe). —

Das reducirte Eisen ist, wie S. 272 entwickelt wurde, ein Gemenge von metallischem Eisen und Eisenoxyduloxyd. Durch die Behandlung mit Quecksilberchlorid wird nur das als Metall vorhandene Eisen in Lösung übergeführt. Das Eisenoxyduloxyd bleibt ungelöst zurück:



$$2\,HgCl_2 + Fe = Hg_2Cl_2 + FeCl_2.$$

Ferrum carbonicum saccharatum. 1,0 g des Präparates werde unter Erwärmen in 10 ccm verdünnter Schwefelsäure gelöst, nach dem Erkalten mit Kaliumpermanganatlösung bis zur vorübergehend bleibenden Röthung und darauf mit 1 g Jodkalium versetzt. Die so vorbereitete Flüssigkeit wird in einem mit Glasstopfen verschliessbaren Fläschchen 1/2 Stunde lang einer 40° nicht übersteigenden Wärme ausgesetzt. Nach dieser Zeit lässt man erkalten, fügt etwas von der volum. Stärkelösung hinzu und lässt nun Natriumthiosulfatlösung bis zum Verschwinden der Blaufärbung hinzulaufen. Es sollen hierzu 17—17,8 ccm verbraucht werden.

$$17 \times 0,0056 = 0,0952 \text{ metall. Eisen.}$$
$$17,8 \times 0,0056 = 0,0996 \text{ „ „}$$

Da diese Mengen in 1 g des Ferrum carbonicum saccharatum enthalten sind, so soll der Gehalt desselben an metallischem Eisen 9,52—9,96 % betragen.

Ammonium chloratum ferratum. Man bereite eine Lösung, welche in 100 ccm = 5,6 g Eisensalmiak enthält. 10 ccm derselben werden mit 3 ccm Salzsäure kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten fügt man 0,3 g Kaliumjodid hinzu und erwärmt im geschlossenen Gefässe 1/2 Stunde lang bei 40°. Nach dem Erkalten müssen zur Bindung des ausgeschiedenen Jods 2,5—2,7 ccm 1/10-Natriumthiosulfatlösung erforderlich sein.

$$\left.\begin{array}{l} 2,5 \times 0,0056 = 0,014 \text{ g} \\ 2,7 \times 0,0056 = 0,01512 \text{ g} \end{array}\right\} \text{Fe.}$$

Da diese Mengen in 0,56 g des Eisensalmiaks enthalten sein sollen, so ergiebt sich für diesen

$$\left.\begin{array}{ll} 0,56 : 0,014 \quad = 100 : x & x = 2,5 \text{ g} \\ 0,56 : 0,01512 = 100 : x & x = 2,7 \text{ g} \end{array}\right\} \text{Fe,}$$

ein Gehalt von 2,5—2,7 % metallischem Eisen (Fe). —

Ferrum oxydatum saccharatum solubile. 1,0 g des Präparates werde mit 5 ccm Salzsäure übergossen, nach beendeter Lösung mit 20 ccm Wasser verdünnt und nach Zusatz von 0,5 g Kaliumjodid 1/2 Stunde in verschlossenem Gefäss bei 40° gehalten. Nach dem Erkalten wird das ausgeschiedene Jod gemessen. Es sollen zur Bindung desselben 5—5,3 ccm der 1/10-Natriumthiosulfatlösung erforderlich sein.

$$\left.\begin{array}{l} 5 \times 0,0056 = 0,028 \text{ g} \\ 5,3 \times 0,0056 = 0,02968 \text{ g} \end{array}\right\} \text{metall. Eisen.}$$

Da diese Mengen in 1,0 g Ferrum oxydat. saccharat. solub. enthalten

sein sollen, so beträgt der geforderte Gehalt desselben an metallischem Eisen 2,8—2,968 %.

Liquor Ferri acetici. 2,0 ccm des Präparates mit 1 ccm Salzsäure, 20 ccm Wasser und 1 g Jodkalium in einem mit Glasstopfen verschlossenen Glase $^1/_2$ Stunde lang erwärmt, sollen so viel freies Jod geben, dass zu dessen Bindung nicht weniger als 18,5—19,5 ccm der $^1/_{10}$-Natriumthiosulfatlösung erforderlich sind. Da in diesem Präparate das Eisen schon als Oxydverbindung vorhanden ist, so braucht eine Oxydation nicht vorauszugehen. Man setzt also direct die vorgeschriebenen Mengen Wasser, Salzsäure und Jodkalium hinzu und erwärmt, um die Abscheidung des Jods zu beschleunigen. Nach dem Erkalten fügt man Stärkelösung hinzu und titrirt mit der vol. Natriumthiosulfatlösung bis zum Verschwinden der blauen Färbung.

$$\left.\begin{array}{l} 18{,}5 \times 0{,}0056 = 0{,}1036 \\ 19{,}5 \times 0{,}0056 = 0{,}1092 \end{array}\right\} \text{g metall. Eisen.}$$

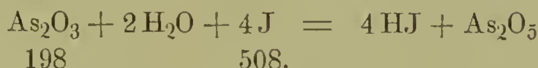
Da diese Mengen in 2 ccm = 2,174—2,182 g des Liquor Ferri acetici enthalten sein sollen, so beträgt der geforderte Gehalt desselben an metallischem Eisen = 4,76—5,0 %.

Ferrum citricum oxydatum. 0,5 g Eisencitrat werden in 2 ccm Salzsäure und 15 ccm Wasser unter Erwärmen gelöst. Man setzt 1 g Kaliumjodid hinzu und erwärmt im geschlossenen Gefässe $^1/_2$ Stunde lang bei 40°. Nach dem Erkalten müssen zur Bindung des ausgeschiedenen Jods 17—18 ccm der $^1/_{10}$-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden.

$$17 \times 0{,}0056 = 0{,}0952 \text{ g Fe}$$
$$18 \times 0{,}0056 = 0{,}1008 \text{ g Fe.}$$

Da diese Mengen in 0,5 g des Präparates enthalten sein sollen, so ergiebt sich für dasselbe ein Gehalt von 19,04—20,16 % metallischem Eisen (Fe).

Acidum arsenicosum. Arsenigsäure-Anhydrid wird durch Chlor, Brom, Jod zu Arsensäure oxydirt



$$\underset{198}{As_2O_3} + 2\,H_2O + \underset{508.}{4\,J} = 4\,HJ + As_2O_5$$

So lange also in einer Flüssigkeit Arsenigsäure vorhanden ist, wird zugesetztes Jod entfärbt werden und bei gleichzeitiger Anwesenheit von Stärkelösung eine Blaufärbung nicht entstehen.

Dieselbe tritt erst ein, wenn alle Arsenigsäure in Arsensäure übergeführt ist. Aus der obigen Gleichung ergiebt sich, dass 508 Th. Jod genau 198 Th. Arsenigsäure-Anhydrid zu oxydiren vermögen. Da 1 ccm der $^1/_{10}$-Jodlösung = 0,0127 g Jod enthält, so wird 1 ccm dieser Jodlösung

$$508 : 198 = 0{,}0127 : x \quad x = 0{,}00495 \text{ g} = 0{,}00495 \text{ g } As_2O_3$$

oxydiren. Diese Reaction verläuft jedoch in saurer wie in neutraler Flüssigkeit nur wenig befriedigend, sehr rasch und exact dagegen in alkalischer Lösung. — Nun sind aber ätzende und kohlensaure Alkalien als Zusatz von

vornherein ausgeschlossen, weil sie freies Jod binden, die Resultate also bei ihrer Anwendung zu hoch ausfallen würden. Dieser Uebelstand fällt jedoch weg, wenn man saure kohlensaure Alkalien anwendet. Das Arzneibuch schreibt daher folgende Verfahren vor:

Acid. arsenicosum. 0,5 g arsenige Säure werden mit 3 g Kaliumbicarbonat in 20 ccm siedendem Wasser gelöst und nach dem Erkalten auf 100 ccm verdünnt. 10 ccm dieser Lösung müssen 10 ccm $^1/_{10}$-Jodlösung entfärben.

$$10 \times 0{,}00495 = 0{,}0495 \text{ g } As_2O_3.$$

Da diese Menge in 0,05 g (der $^1/_{10}$ Th. von 0,5 g) Arsenigsäure enthalten sein soll, so ergiebt sich für die letztere ein Mindestgehalt von 99 % As_2O_3.

Liquor Kalii arsenicosi, 5,0 ccm Liquor Kalii arsenicosi werden mit 20 ccm Wasser, 1 g Natriumbicarbonat und wenigen Tropfen Stärkelösung gemischt. Setzt man zu dieser Flüssigkeit 10 ccm der volum. Jodlösung hinzu, so soll dieselbe entfärbt werden, durch weiteren Zusatz von 0,10 ccm der Jodlösung aber soll dauernde Blaufärbung erzielt werden.

$$10 \times 0{,}00495 = 0{,}0495 \text{ g } As_2O_3.$$

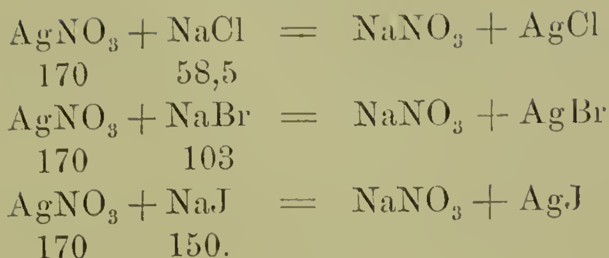
Da diese Menge in 5 ccm des Liquor Kalii arsenicosi enthalten sein soll, so ergiebt sich der für diesen geforderte Gehalt an As_2O_3 zu 0,99 % (also annähernd 1 %).

III. Fällungs-Analysen.

Unter diesem Namen werden diejenigen Analysen zusammengefasst, bei welchen durch die Reaction zwischen der zu untersuchenden Substanz und der Probeflüssigkeit unlösliche Verbindungen abgeschieden werden. Die Beendigung der Reactionen erkennt man bei diesen Bestimmungen entweder daran, dass das Fällungsmittel einen Niederschlag nicht mehr hervorbringt, und dies sind die unbequemeren Fälle — oder man benutzt Indicatoren, welche durch auffallende Erscheinungen, z. B. durch einen Farbenwechsel den „Endpunkt der Reaction" anzeigen.

Bestimmungen durch Silbernitrat und Kochsalzlösung mit Kaliumchromat als Indicator.

In einer Silbernitratlösung werden durch lösliche Chloride, Bromide oder Jodide unlösliche Halogenverbindungen des Silbers erzeugt.



$$AgNO_3 + NaCl = NaNO_3 + AgCl$$
170 58,5
$$AgNO_3 + NaBr = NaNO_3 + AgBr$$
170 103
$$AgNO_3 + NaJ = NaNO_3 + AgJ$$
170 150.

Würde man also eine Lösung von 170 g reinem Silbernitrat mit 58,5 g Chlornatrium oder 103 g Bromnatrium oder 150 g Jodnatrium (in Wasser gelöst) versetzen, so würden diese Lösungen auf einander so einwirken, dass weder Silbernitrat noch die Halogenalkalien mehr vorhanden wären, sondern die unlöslichen Halogenverbindungen des Silbers und die Nitrate der Alkalien. Es würde daher das Filtrat eines solchen Reactionsgemisches weder mit Silbernitrat noch mit Kochsalzlösung einen Niederschlag erzeugen. In der Praxis aber wäre es recht schwierig, auf solchem Wege bei einer unbekannten Substanz mit Genauigkeit zu entscheiden, *wann der Punkt der vollkommenen Umsetzung zwischen der Silberlösung und den Halogenderivaten erreicht ist*, wenn wir nicht in dem *neutralen Kaliumchromat* (K_2CrO_4) einen für diesen Zweck vorzüglich geeigneten Indicator besässen. Die Anwendung desselben beruht darauf, dass in *neutralen Flüssigkeiten*, welche neben Kaliumchromat lösliche Salze der Halogenwasserstoffsäuren (HCl, HBr, HJ) oder der Cyanwasserstoffsäure (HCN) enthalten, durch zugefügtes Silbernitrat nicht eher das durch seine lebhafte rothe Farbe leicht erkennbare Silberchromat Ag_2CrO_4 entsteht, bevor nicht die Halogenwasserstoffsäuren *vollständig* als unlösliche Silberverbindungen ausgefällt sind. Die dauernde Bildung von rothem Silberchromat zeigt also an, dass eine Flüssigkeit die angeführten Säuren (HCl, HBr, HJ, HCN) nicht mehr in Lösung enthält. Wesentlich für das Gelingen der Bestimmungen ist, dass die Flüssigkeiten neutral sind, denn das Silberchromat wird durch Basen und noch mehr durch Säuren zersetzt bezw. gelöst.

Die Probelösungen, welche das Arzneibuch zur Ausführung der nachfolgenden Analysen vorschreibt, sind sog. $^1/_{10}$-Normal-Lösungen, d. h. sie enthalten im Liter nicht die Aequivalentgewichte des Chlornatriums (58,5 g) und des Silbernitrates, sondern nur den zehnten Theil derselben, nämlich 5,85 g Kochsalz bezw. 17,0 g Silbernitrat.

Liquor Argenti nitrici volumetricus. Zehntel-Normal-Silbernitratlösung. 17,0 g geschmolzenes reines Silbernitrat werden in Wasser gelöst und zu 1 Liter aufgefüllt. Da das Silbernitrat des Handels fast durchweg ein reines ist, so kann diese Lösung, richtige Wägung und Messung vorausgesetzt, ohne weitere Prüfung ihres Gehaltes verwendet werden und zur Einstellung der Chlornatriumlösung benutzt werden.

Um der volum. Silbernitratlösung ihren Gehalt zu bewahren, ist es nöthig, dieselbe vor Staub und Licht möglichst geschützt aufzubewahren.

Liquor Natrii chlorati volumetricus. Zehntel-Normal-Kochsalz-Lösung. 5,85 g reines, trockenes Chlornatrium (Ueber die Gewinnung desselben siehe S. 169) werden in Wasser gelöst und die Lösung auf 1 Liter aufgefüllt. Der Gehalt dieser Maassflüssigkeit ist der richtige, wenn 10 ccm derselben unter Zusatz von einigen Tropfen Kaliumchromatlösung gerade 10 ccm der volum. Silbernitratlösung zur Hervorrufung einer schwachrothen Färbung bedürfen.

Kaliumchromatlösung. 1 Th. Kalium chromicum flavum wird in 9 Th. Wasser gelöst. Von dieser Lösung setzt man stets die gleiche Tropfenzahl (2—3 Tropfen) hinzu.

Die Ausführung der nachstehenden Bestimmungen mit diesen Lösungen geschieht in der Weise, dass man die von dem Arzneibuche vorgeschriebene Substanzmenge in Wasser auflöst und nach Zusatz von 2—3 Tropfen Kaliumchromatlösung so lange von der volum. Silbernitratlösung zufliessen lässt, bis schwache, aber dauernde Rothfärbung eintritt. Die Operation wird am besten unter Umrühren mit einem Glasstabe in einem Becherglase vorgenommen, welches auf einer weissen Unterlage (weisses Papier) steht. Jeder einfallende Tropfen Silbernitrat erzeugt eine kleine weisse Wolke, die von einer rothen, beim Umrühren verschwindenden Zone umgeben ist. Gegen das Ende der Operation verschwindet die letztere etwas langsamer, bis die Flüssigkeit endlich dauernd schwach roth gefärbt bleibt.

Ammonium bromatum. Man bereite eine Lösung, welche in 100 ccm = 3 g des scharf getrockneten Salzes enthält. 10 ccm dieser Lösung sollen nach Zusatz von 2—3 Tropfen Kaliumchromatlösung nicht mehr als 30,9 ccm der $^{1}/_{10}$-Silbernitratlösung zur dauernden Rothfärbung verbrauchen. — Die

Reaction zwischen Silbernitrat und Ammoniumbromid erfolgt nach der Gleichung



$$AgNO_3 + NH_4Br = NH_4NO_3 + AgBr$$
$$170 \quad 98.$$

Da 1 ccm der volum. Silbernitratlösung 0,0170 g Silbernitrat enthält, so wird je 1 ccm derselben die Menge von 0,0098 g Ammoniumbromid entsprechen. Die verbrauchten 30,9 ccm werden demnach

$$30,9 \times 0,0098 \text{ g} = 0,30282 \text{ g } NH_4Br$$

ergeben. Auf Procente berechnet würde dies, da nur der zehnte Theil der abgewogenen 3 g — also 0,3 g — zur Bestimmung gelangte, einem Gehalt von 100,94 % entsprechen.

$$0,3 : 0,30282 = 100 : x$$
$$x = 100,94.$$

Eine solche Zahl aber wäre nicht erhältlich, wenn reines Ammoniumbromid vorliegt. Die Differenz erklärt sich dadurch, dass das Arzneibuch einen geringen Gehalt an Ammoniumchlorid zulässt. Die eben besprochene Bestimmung richtet sich nämlich gegen einen zu hohen Gehalt an Chlorverbindungen. Wären diese in grösserer Menge vorhanden, so würde, da 170 Th. Silbernitrat sich schon mit 53,5 Th. Ammoniumchlorid umsetzen, eine erheblich grössere Anzahl von Cubikcentimetern der Silberlösung verbraucht werden.

Kalium bromatum. 3,0 g des getrockneten Salzes werden in Wasser gelöst und bis zu 100 ccm aufgefüllt. 10 ccm dieser Lösung dürfen nach Zusatz von 2—3 Tropfen Kaliumchromatlösung nicht mehr als 25,4 ccm der volum. Silbernitratlösung zur dauernden Rothfärbung verbrauchen. Da die Umsetzung zwischen Silbernitrat und Kaliumbromid wie folgt verläuft:



$$AgNO_3 + KBr = KNO_3 + AgBr$$
$$170 \quad 119,$$

so entspricht jedem Cubikcentimeter der volum. Silbernitratlösung eine Menge von 0,0119 g Kaliumbromid

$$25,4 \times 0,0119 \text{ g} = 0,30226.$$

Da diese Menge in 0,3 g Kaliumbromid gefunden wurde, so würde sich nach dem Ansatz

$$0,3 : 0,30226 = 100 : x$$
$$x = 100,75$$

für dieses ein Gehalt von 100,75 % ergeben.

Diese Zahl wäre, falls reines Kaliumbromid vorläge, unmöglich zu erhalten, denn 100 Th. Kaliumbromid können sich durch die Analyse nicht auf 100,75 Th. vermehren. Es gilt daher auch hier das bei Ammoniumbromid Erwähnte, nämlich dass das Arzneibuch eine geringe Menge Chlorkalium als Verunreinigung des Präparates zulässt. Bei Anwesenheit erheb-

licher Mengen Chlorkalium würde, da von diesem schon 74,5 Th. zur Bindung von 170 Th. Silbernitrat genügen, eine beträchtlich grössere Anzahl von Cubikcentimetern der $^1/_{10}$-Silbernitratlösung verbraucht werden.

Natrium bromatum. 3,0 g scharf getrocknetes Natriumbromid werden in Wasser gelöst und auf 100 ccm aufgefüllt. 10 ccm dieser Lösung mit 2 bis 3 Tropfen Kaliumchromatlösung versetzt, sollen nicht mehr als 29,3 ccm der volum. Silbernitratlösung zur dauernden Rothfärbung verbrauchen.

Die Umsetzung zwischen Silbernitrat und Natriumbromid erfolgt nach der Gleichung:



$$\underset{170}{AgNO_3} + \underset{103.}{NaBr} = NaNO_3 + AgBr$$

Es werden demnach 1 ccm der volum. Silbernitratlösung — in welchem 0,0170 g $AgNO_3$ enthalten sind = 0,0103 g Natriumbromid entsprechen.

$$29{,}3 \times 0{,}0103 = 0{,}30179 \text{ g} NaBr.$$

Da diese Menge in 0,3 g des officinellen Präparates enthalten sein soll, so ergiebt sich für dieses ein Gehalt von 100,56 % an reinem Natriumbromid. Läge eine erheblichere Verunreinigung durch Chlor vor, so würde eine beträchtlich grössere Anzahl von Cubikcentimetern der volum. Silbernitratlösung verbraucht werden.

Argentum nitricum cum Kalio nitrico. Wird 1 g des Präparates in 10 ccm Wasser gelöst und mit 20 ccm der $^1/_{10}$-Natriumchloridlösung versetzt, so sollen nach Zusatz von 10 Tropfen Kaliumchromatlösung nicht mehr als 0,5—1,00 ccm der volum. Silbernitratlösung zur dauernden Rothfärbung verbraucht werden. — Das Arzneibuch lässt mit den 20 ccm Natriumchloridlösung einen kleinen Ueberschuss von Kochsalz zufügen und misst denselben mit der Silbernitratlösung zurück. Es muss daher bei der Berechnung die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Silbernitratlösung von der Natriumchloridlösung abgezogen werden.

Dies ergäbe dann 19 bis 19,5 ccm Natriumchloridlösung.



$$\underset{58{,}5}{NaCl} + \underset{170.}{AgNO_3} = NaNO_3 + AgCl$$

Da 1 ccm Kochsalzlösung 0,00585 g NaCl enthält, so entsprechen jedem verbrauchten Cubikcentimeter derselben 0,0170 g Silbernitrat.

$$\left.\begin{array}{r} 19 \times 0{,}0170 = 0{,}323 \text{ g} \\ 19{,}5 \times 0{,}0170 = 0{,}3315 \text{ g} \end{array}\right\} AgNO_3.$$

Da diese Mengen in 1,0 g des Präparates enthalten sein sollen, so beträgt der geforderte Gehalt desselben an Silbernitrat ($AgNO_3$) 32,3—33,15 %.

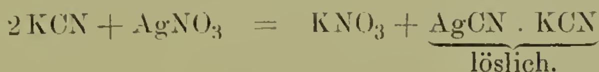
Aqua Amygdalarum amararum. 10 ccm Bittermandelwasser werden mit 90 ccm Wasser verdünnt, hierauf mit 5 Tropfen Kalilauge und mit einer Spur Natriumchlorid versetzt. Man lässt nun unter dauerndem Bewegen der Flüssigkeit so lange $^1/_{10}$-Silbernitratlösung zufliessen, bis eine bleibende weissliche Trübung eingetreten ist. Hierzu sollen mindestens 1,8 ccm $^1/_{10}$-Silbernitratlösung erforderlich sein.

Diese Bestimmung beruht auf folgenden Thatsachen: Durch den Zusatz der Kalilauge zu dem Bittermandelwasser wird die Cyanwasserstoffsäure desselben zu Cyankalium gebunden.



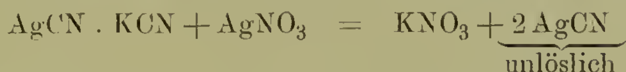
$$HCN + KOH = H_2O + KCN.$$

Das Cyankalium ist zunächst in einem gewissen Ueberschuss vorhanden. Lässt man nun tropfenweise $^1/_{10}$-Silbernitratlösung zufliessen, so bildet sich allerdings weisses unlösliches Silbercyanid AgCN, aber dasselbe wird, solange ein Ueberschuss von Cyankalium vorhanden ist, unter Bildung des löslichen Doppelsalzes Silbercyanid-Cyankalium AgCN . KCN in Lösung gebracht.



$$2\,KCN + AgNO_3 = KNO_3 + \underbrace{AgCN \,.\, KCN}_{\text{löslich.}}$$

Sobald alle vorhandene Cyanwasserstoffsäure zur Bildung dieses löslichen Doppelsalzes verbraucht ist, erzeugt eine weitere zufliessende Menge von Silbernitratlösung einen weissen Niederschlag von Cyansilber, der nun nicht mehr

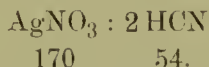


$$AgCN \,.\, KCN + AgNO_3 = KNO_3 + \underbrace{2\,AgCN}_{\text{unlöslich}}$$

in Lösung gebracht werden kann, weil kein Cyankalium mehr da ist. Dieser Punkt, wo also eine bleibende Trübung auftritt, wird als Endreaction angenommen.

Ein Ueberschuss von Kalilauge schadet übrigens nichts. Fügt man, wie das Arzneibuch vorschreibt, vor dem Titriren eine Spur Kochsalz hinzu, so besteht die auftretende Trübung nicht aus Cyansilber, sondern aus Chlorsilber.

Für die Berechnung ist wesentlich die Thatsache, dass 1 Mol. $AgNO_3$ = 2 Mol. HCN entspricht



$$AgNO_3 : 2\,HCN$$
$$170 \qquad 54.$$

Daher zeigt 1 ccm der $^1/_{10}$-Silbernitratlösung = 0,0054 g Cyanwasserstoff HCN an.

Die mindestens zu verbrauchenden 1,8 ccm entsprechen daher

1,8   0,0054 = 0,00972 g HCN.

Diese Menge soll in 10 ccm Bittermandelwasser vorhanden sein. Unter Zugrundelegung des im Arzneibuch angeführten, allerdings nicht zutreffenden spec. Gewichtes des Bittermandelwassers 0,953—0,957, würde das Präparat 0,1019—0,1015 % HCN enthalten.

Maassanalytische Bestimmung des Traubenzuckers mittels Fehling'scher Lösung.

Diese Methode beruht darauf, dass eine alkalische Lösung von Kupferhydroxyd, in welcher das letztere z. B. durch weinsaure Salze in Lösung gehalten wird (Fehling'sche Lösung), gekocht werden kann, ohne dass sich Kupferoxyd oder Kupferhydroxyd abscheidet: fügt man jedoch zu einer solchen Lösung einen reducirenden Zucker, z. B. Traubenzucker, so wird das Kupferhydroxyd reducirt. Es findet in der Regel zunächst Bildung canariengelber Streifen von Cuprohydroxyd, alsdann Abscheidung von rothem Cuprooxyd (Kupferoxydul) statt, und wenn genügend Zucker zugesetzt wird, so ist die von dem Niederschlage abzufiltrirende Flüssigkeit farblos und frei von Zucker. Diese Reaction ist für den Mediciner mit Rücksicht auf die maassanalytische Bestimmung des Zuckers im Harn von Wichtigkeit.

Die Fehling'sche Lösung ist wie folgt zu bereiten:

1) 34,64 g Cuprum sulfuricum purum in 140 ccm Wasser gelöst,
2) 140,0 g Kalium tartaricum purum in 100 ccm Wasser gelöst,
3) 108,0 g Natrium causticum in 250 ccm Wasser gelöst.

Lösung 2 und 3 werden gemischt; in die Mischung wird unter Umschütteln Lösung 1 allmählig eingetragen und das Ganze nach völligem Erkalten zu 1 Liter aufgefüllt.

Fehling'sche Lösung ist eine tiefblaue, klare Flüssigkeit, aus welcher sich nach dem Verdünnen mit dem gleichen Volumen Wasser bei 5 Minuten dauerndem Kochen keine Ausscheidungen bilden dürfen. — 10 ccm dieser Lösung werden durch 0,05 g Traubenzucker reducirt bezw. entfärbt. Bevor man an die Zuckerbestimmung im Harn herangehen kann, hat man sich davon zu überzeugen, ob derselbe eiweisshaltig ist. Falls dies zutrifft, so ist das Eiweiss durch Erhitzen des (nöthigenfalls mit Essigsäure schwach angesäuerten) Harns zu entfernen und das Filtrat zur Zuckerbestimmung zu benutzen.

Das spec. Gewicht sowohl wie die qualitativen Vorproben geben einen gewissen Anhalt über die Höhe des Zuckergehaltes. Man verdünnt auf Grund dieser Daten den Harn so, dass er ungefähr 0,1 % Zucker, jedenfalls aber nicht mehr als 0,5 % enthält. Nehmen wir an, wir hätten 1 Volumen Harn mit 4 Volumen Wasser verdünnt.

Diesen verdünnten Urin bringt man in eine Bürette. Andrerseits misst man mittels einer Pipette 10 ccm Fehling'sche Lösung ab, lässt diese in ein Porzellanschälchen ablaufen, verdünnt mit 20 ccm Wasser und erhitzt bis zum Sieden. Alsdann lässt man von dem wie angegeben verdünnten Urin je 1 ccm nach dem andern zufliessen. Nach jedesmaligem Zusatz lässt man das ausgeschiedene Kupferoxydul absetzen und beobachtet, ob die überstehende Flüssigkeit noch bläulich erscheint. Sobald dies nicht mehr der Fall ist, wiederholt man den Versuch mit einer um etwa 1 ccm geringeren Menge des verdünnten Harns. Man sucht den Punkt zu treffen, wo so viel von dem verdünnten Urin zugesetzt wurde, dass die über dem Kupferoxydul stehende Flüssigkeit gerade farblos ist und das Filtrat, nach dem Ansäuern mit Essigsäure, auf Zusatz von Ferrocyankalium entweder ungefärbt bleibt oder doch nur sehr geringe Rothfärbung (Kupferreaction) zeigt. — Man muss schnell filtriren und das Filtrat schnell prüfen, da das Kupferoxydul sich an der Luft rasch wieder oxydirt, so dass eine beim Kochen farblos gewordene Flüssigkeit beim Stehen an der Luft wieder bläuliche Färbung annimmt.

Hätte man zu viel Harn zugesetzt, so würde die Farblosigkeit und das Ausbleiben der Reaction mit Ferrocyankalium natürlich auch eintreten, aber das Filtrat würde nun neue Mengen Fehling'scher Lösung reduciren.

Beispiel. Der Harn war im Verhältniss 1 + 4 verdünnt worden. 10 ccm Fehling'scher Lösung verbrauchten im Mittel 17 ccm des verdünnten Harns. In Wirklichkeit waren von dem Original-Harn (17 : 5) = 3,4 ccm verbraucht worden. Diese 3.4 ccm enthielten 0.05 g Traubenzucker. Mithin enthielt der untersuchte Harn

$$3{,}4 : 0{,}05 = 100 : x \qquad x = 1.47$$

1,47 Proc. Zucker.

Zu beachten bleibt, dass auch andere Bestandtheile des Harns Reduction der Fehling'schen Lösung bewirken können. Immerhin sind die Resultate für die Praxis des Arztes hinreichend genau.

Maassanalytische Bestimmung des Harnstoffs.

Die einfachste maassanalytische Bestimmung des Harnstoffs (nach Liebig) beruht darauf, dass Harnstoff mit einer Lösung von Mercurinitrat (salpetersaurem Quecksilberoxyd) unlösliche weisse

Niederschläge (s. S. 470) giebt, welche durch Natriumcarbonat nicht zu gelbem Quecksilberoxyd zersetzt werden, während das nach Ausfällung allen Harnstoffs in der Flüssigkeit etwa vorhandene überschüssige Mercurinitrat durch Natriumcarbonat unter Bildung von gelbem Quecksilberoxyd zerlegt wird. Phosphate sind aus dem Harn vorher zu entfernen, weil sie mit Mercurinitrat unlösliches Mercuriphosphat geben würden. Zur Ausführung bedarf man:

1) **Barytmischung.** 2 Vol. einer kalt gesättigten Lösung von Barythydrat werden mit 1 Vol. einer kalt gesättigten Lösung von Baryumnitrat gemischt.

2) **Mercurinitratlösung.** Man löst 77,2 g rothes Quecksilberoxyd in möglichst wenig Salpetersäure, dampft zur Sirupconsistenz ein, löst in Wasser und füllt zu 1 Liter auf.

3) **Harnstofflösung.** 20 g über Schwefelsäure getrockneter reiner Harnstoff werden in Wasser gelöst und zu 1 Liter aufgefüllt.

4) **Normalsodalösung.** Man löst 53 g trockenes Natriumcarbonat zu 1 Liter auf.

Zur Einstellung der Mercurinitratlösung werden 20 ccm der Harnstofflösung mit 10 ccm Barytmischung versetzt. Alsdann lässt man in diese Mischung von der Mercurinitratlösung, welche sich in einer Bürette befindet, zufliessen. Es bildet sich ein weisser Niederschlag. Man fährt mit dem Zusatz von Mercurinitratlösung so lange fort, als man sieht, dass durch jeden erneuten Zusatz von Mercurinitratlösung noch ein Niederschlag entsteht. Ist dies nicht mehr der Fall, so bringt man mit Hülfe eines Glasstabes 1 Tropfen der trüben Flüssigkeit in ein auf dunkler Unterlage ruhendes Uhrglas, welches etwa zur Hälfte mit Normal-Sodalösung gefüllt ist. Zu Anfang der Titrirung entsteht beim Vermengen beider Flüssigkeiten nur ein rein weisser Niederschlag, indem durch die im Ueberschuss anwesende Salpetersäure ein Theil der schon erwähnten Doppelverbindung von Harnstoff mit Mercurinitrat in Lösung gehalten, durch die Neutralisation aber unlöslich abgeschieden wird. So lange der Niederschlag rein weiss ausfällt, fährt man mit dem Zusatze der Mercurinitratlösung fort und zwar setzt man ccm für ccm hinzu und bringt nach jedesmaligem Zusatze stets 1 Tropfen der trüben Flüssigkeit zu der Natriumcarbonatlösung.

Wenn aller Harnstoff ausgefällt ist, so erzeugt nun Natriumcarbonat mit einem Tropfen der trüben Flüssigkeit einen weissen Niederschlag, auf welchem sich hellgelbe bis röthliche Stellen (wie Quecksilberoxyd) zeigen. Man hat den Punkt zu treffen, wo der

Niederschlag gerade eine eben wahrnehmbare gelbliche Färbung annimmt. Sind hierzu z. B. 19,3 ccm der Mercurinitratlösung nöthig, so ist die Lösung zu concentrirt. 193 ccm derselben müssen alsdann zu 200 ccm aufgefüllt werden. Je 1 ccm der so eingestellten Mercurinitratlösung fällt 0,01 g Harnstoff.

Ausführung im Harn. Zur Ausfällung der Phosphate versetzt man 50 ccm Harn mit 25 ccm Barytmischung und filtrirt. Ein kleiner Theil des Filtrates wird mit einer weiteren Menge Barytmischung versetzt, wodurch es keine Trübung erleiden darf, sonst sind die Phosphate nicht völlig ausgefällt. In diesem Falle muss man eine neue Fällung mit einem grösseren Volumen Barytmischung machen.

Von dem Filtrate bringt man die 10 ccm Harn entsprechende Menge, also hier 15 ccm, in ein Becherglas, lässt Mercurinitratlösung ccm für ccm zufliessen und mischt nach dem jedesmaligen Zusatz 1 Tropfen der wohlgemischten Flüssigkeit mit Natriumcarbonatlösung, bis sich das erste Auftreten der Gelbfärbung zeigt. Der Versuch ist zur Controle zu wiederholen.

Zur Berechnung des Harnstoffgehaltes hat man noch eine Correction vorzunehmen. Ist nämlich Chlornatrium im Harne zugegen (was bekanntlich für jeden Harn zutrifft), so setzt sich dieses mit einem entsprechenden Theile der Mercurinitratlösung zu Mercurichlorid um, und dieses letztere fällt Harnstoff nicht. Man muss daher die dem vorhandenen Kochsalz entsprechende Menge der Mercurinitratlösung abziehen. Die Erfahrung hat in dieser Hinsicht folgendes ergeben:

1) Wegen des Kochsalzgehaltes hat man bei Anwendung von 10 ccm Harn abzuziehen, von der zur Hervorrufung der Endreaction verbrauchten Anzahl ccm Mercurinitratlösung: bei einem Verbrauch von 10—20 ccm Mercurinitratlösung 1—2 ccm; für 20—30 ccm Mercurinitratlösung 2—2,5 ccm. Nur bei Fieberharnen ist nichts in Abzug zu bringen, da bei diesen der Kochsalzgehalt erheblich geringer ist.

2) Hat man bei Anwendung von 10 ccm Urin weniger als 30 ccm Mercurinitratlösung gebraucht, so ist ausser dem Abzug für den Kochsalzgehalt für je 5 ccm, welche weniger als 30 ccm verbraucht sind, 0,1 ccm von der abgelesenen Anzahl abzuziehen.

3) Braucht man bei Anwendung von 10 ccm Urin mehr als 30 ccm Mercurichloridlösung zur Erzeugung der Endreaction, so muss man für je 2 ccm Mercurinitratlösung, die man mehr als 30 zusetzt, 1 ccm Wasser dem Gemisch zufügen.

Correction 2 und 3 sind auszuführen, weil diese (Liebig'sche) Titrirung nur in 2procentigen Harnstofflösungen richtige Ergebnisse

giebt, in verdünnten Harnen dagegen zu hoch, in concentrirteren zu niedrig ausfällt.

Beispiel. a) Angewendet 15 ccm Harn + Barytmischung = 10 ccm Harn. Verbraucht 20 ccm Mercurinitratlösung. Hiervon sind abzuziehen 2 ccm für Kochsalz, ferner 2 × 0,1 (nach 2) für die Verdünnung. Corrigirte Anzahl der verbrauchten ccm Mercurinitratlösung daher 17,8. In 10 ccm Harn sind mithin 0,178 g Harnstoff enthalten, der Harn enthält 1,78 % Harnstoff. b) Angewendet 15 ccm Harn + Barytmischung = 10 ccm Harn. Verbraucht 35 ccm Mercurinitratlösung. Für die mehr als 30 ccm verbrauchten 5 ccm sind dem Gemisch 2,5 ccm Wasser zugesetzt worden. Die Correctur wegen des Kochsalzgehaltes verlangt einen Abzug von mindestens 2,5 ccm. Der corrigirte Werth ist daher 35 — 2,5 = 32,5. Der Harn enthält also 3,25 % Harnstoff.

Register.

Abietinsäure 528.
Ablesen von Büretten 599.
Acet-aldehyd 371.
— amid 401.
— anilid 483.
— essigester 399.
— — säure 399.
— — — Aethylester 399.
— phenetidin-para 483.
Aceton 376.
Acetonitril 402.
Acetum 384. 607.
— pyrolignosum crud. 384. 607.
— — rectif. 385. 608.
— Scillae 608.
Acetyl-chlorid 400.
Acetylen 336.
Acidalbumine 557.
Acidum aceticum 381. 383. 608.
— — dilutum 384. 608.
— — glaciale 383.
— arsenicicum 125.
— arsenicosum 122. 619.
— boricum 139.
— bromicum 68.
— carbolicum 486.
— — crud. 488.
— — liquefact. 488.
— carbonicum 148.
— chloro-nitrosum 107.
— chromicum 300.
— chrysophanicum 519.
— citricum 441.
— cyanatum 151. 461.
— formicicum 379. 380. 608.
— gallicum 505.
— hydrobromicum 67.
— hydrochloricum 60. 609.
— — volumetr. 604.
— hydrocyanic. 151. 461.
— hydrojodicum 69.
Acidum hypophosphoros. 111.
— jodicum 73.
— lacticum 404.
— malicum 417.
— monochloroacetic. 389.
— muriaticum 60.
— nitricum 105. 609.
— — fumans 106.
— nitrosum 102.
— oleïnicum 392.
— oxalicum 413.
— phosphoricum 114.
— — anhydric. 112.
— — glaciale 117.
— phosphorosum 112.
— pyrogallicum 494.
— pyrophosphoric. 116.
— salicylicum 502.
— stearinicum 391.
— succinicum 415.
— sulfuricum 85.
— — crudum 90.
— — dilutum 91.
— — purum 88.
— — fumans 91.
— sulfurosum 84.
— tannicum 507.
— tartaricum 418.
— trichloraceticum 388.
— uricum 470.
Acroleïn 375.
Acrylsäure 392.
Adeps 430.
Aepfeläther 399.
— säure 417.
Aequivalent 603.
Aesculetin 531.
Aesculin 531.
Aethan 330.
Aether 357.
— -Theorie 359.

Aether aceticus 397.
— bromatus 342.
Aetherische Oele 522.
Aethiops mineralis 245.
Aethyl-äther 358.
— aldehyd 371.
— alkohol 350.
— amin 365.
— bromid 342.
— chlorid 341.
— mercaptan 460.
— nitrit 395.
— schwefelsäure 395.
Aethylen 334.
— bernsteinsäure 415.
— chlorid 341.
— milchsäure 407.
Aethylidenbernsteinsäure 416.
— chlorid 341.
— milchsäure 404.
Aetzkali 158.
— kalk 187.
Aetzkalilauge 159.
— natron 168.
— strontian 193.
Affinirung 253.
Alanine 409. 410.
Alantstärkemehl 456.
Alaune 260.
Albo-Carbon-Lampen 513.
Albuminate 558.
Albumine 556.
Albumosen 558.
Alcohol methylicus 349.
Aldehyde 368. 369.
Aldehyd 371.
Alembrothsalz 242.
Algarothpulver 132.
Alizarin 517.
Alkalimetalle 156.
Alkalische Erden 186.
Alkaloïde 534.
Alkohol 350.
Alkohole 345.
— dreiwerthige 424.
— mehrwerthige 411.
— ungesättigte 356.
Alkoholometer 352.
Allotropismus 52.
Allylen 337.
Allylaldehyd 375.
— alkohol 356.
— senföl 466.
Aloïn 533.
Alumen 261.
— ustum 262.
Alumina hydrata 258.
Aluminate 258.
Aluminium 256.
Aluminiumchlorid 257.
— hydroxyd 258.
— oxyd 257.
— sulfat 259.
— sulfuricum 259.
Amalgamationsverfahren 226.
Amalgame 156.
Ameisensäure 379.
Amidobenzol 482.
— bernsteinsäure 417.
— buttersäure 411.
— capronsäure 411.
— essigsäure 410.
— propionsäure 410.
— valeriansäure 411.
Amine 363.
Ammoniacum 529.
Ammoniak 97.
— alaun 261.
— sodaverfahren 178.
Ammonium-basen 367.
— bromatum 185. 622.
— bromid 185. 622.
— carbonat 185.
— carbonicum 185.
— chloratum 184.
— — ferratum 185. 618.
— chlorid 184.
— Magnesiumphosphat 202.
— oxalat 415.
— quecksilberchlorid 242.
— sesquicarbonat 186.
— sulfat 185.
— sulfid 80.
— sulfuricum 185.
— verbindungen 183.
Amygdalin 151. 497. 531.
Amylalkohole 354.
Amylenhydrat 354.
Amylium nitrosum 396.
Amylnitrat 396.
Amyloïd 452. 558.
Amylum 453.
— Tritici 455.
Analyse, qualitative 565.
Ananasäther 399.
Anderthalbfach kohlens. Natron 181.
Anethol 525.
Angioneurosin 429.
Anilin 482.
— wasser 483.
Anisalkohol 496.
Annalin 190.
Anthracen 516.
Anthrachinon 516.
Anthracit 145.
Anthrarobin 519.
Antidot. Arsenici 124. 279. 280.
Antifebrin 483.

Antimon 128.
— u. Arsenflecken 118. 131.
— pentasulfid 135.
— pentoxyd 133.
— säure 133.
— salze 132.
— trichlorid 131.
— trioxyd 132.
— trisulfid 134.
— wasserstoff 130.
Antimonige Säure 133.
Antimonylrest 423.
— salze 133.
Antipyrin 551.
Apomorphin 539.
Aprikosenäther 399.
Aqua Amygdalar. amar. 151. 497. 624.
— bromata 46.
— Calcariae 188. 610.
— Chlori 44. 615.
— destillata 57.
— fontana 57.
— Lauro-cerasi 498.
— oxymuriatica 41.
— Plumbi 388.
— pluvialis 57.
— regis 107.
Arabinsäure 456.
Arac 353.
Arachinsäure 391.
Arbutin 532.
Argentan 205.
Argentum 225.
— bromatum 229.
— chloratum 229.
— cyanatum 230.
— foliatum 228.
— jodatum 229.
— nitricum 230.
— — c. Kalio nitr. 231. 624.
— — i. baculis 231.
— sulfuricum 230.
Argilla alba 263.
Aromatische Reihe 472.
Arsen 117.
— chlorid 121.
— disulfid 126.
— flecken 118. 131.
— pentoxyd 125.
— pentasulfid 127.
— spiegel 118.
— trioxyd 122.
— trisulfid 126.
— wasserstoff 118.
Arsenige Säure 124.
— — anhydrid 122.
Arsenigsaures Kalium 162.
Arsenikesser 126.
Arsenik, weisser 122.
Arsensäure 125.
— anhydrid 125.
Asa foetida 530.
Atmosphärische Luft 94.
Atom 10.
— gewichte 15. 16.
Atropasäure 511.
Atropin 546.
Aurade 525.
Aurichlorid 254.
— hydroxyd 255.
— pigment 127.
— sulfid 255.
Aurochlorid 254.
— natr. chlorat. 255.
— oxyd 254.
Aurum 252.
— chloratum 254.
— musivum 313.

Bacillus acidi acetici 381.
— — lactici 404.
— — — laevogyrici 408.
— — paralactici 408.
Balsame 530.
Balsamum Copaïva 530.
— Peruvianum 530.
Barilla 177.
Baryum 194.
— carbonat 196.
— carbonicum 196.
— chloratum 196.
— chlorid 196.
— chromat 301.
— hydricum 195.
— hydroxyd 195.
— hyperoxyd 195.
— hyperoxydatum 195.
— nitrat 196.
— nitricum 196.
— oxyd 195.
— sulfat 196.
— sulfuricum 196.
— superoxyd 195.
Baryta hydrica 195.
Barytwasser 195.
Basen 28. 35.
— organische 363. 534.
Basicität der Säuren 27.
Basisch kohlensaure Magnesia 203.
Bassorin 457.
Benzalchlorid 478.
Benzaldehyd 496.
Benzinum Petrolii 332.
Benzoësäure 499.
— sulfinid 502.
Benzoësaures Ammon 501.
— Eisen 501.
— Natrium 501.

Benzol 475.
— derivate 472.
Benzotrichlorid 478.
Benzoylglycocoll 499. 501.
Benzyl-alkohol 496.
— chlorid 478.
Berliner Blau 288.
Bernsteinsäure 415.
Bernstein 528.
— colophonium 529.
Bessemerstahl 269.
Betaïn 410.
Beta-Naphthol 515.
Betol 515.
Bicarbonate 149.
Bienenwachs 399.
Bioxybernsteinsäure 418.
Birnenäther 399.
Bismutum 247.
— carbonicum 251.
— chloratum 248.
— nitricum neutr. 249.
— oxydatum 248.
— subnitricum 249.
— sulfuricum 248.
Bittererde 199.
— mandelöl 496.
— — wasser 151. 497. 624.
— salz 200.
— stoffe 533.
Blattgold, unecht 205.
—silber 228.
Blausäure 151. 461.
Blei 211.
— acetat 387.
— essig 387.
— carbonat basisch 216.
— — neutral 215.
— chlorid 215.
— chromat 301.
— glätte 213.
— hydroxyd 214.
— jodid 216.
— kammerprocess 85.
— nitrat 216.
— oxyd 216.
— pflaster 440.
— sulfat 216.
— sulfid 218.
— superoxyd 215.
— weiss 217.
— — pflaster 440.
Bleichkalk 63.
Blockschwefel 73.
Blutlaugensalze 287. 288.
Bolus alba 263.
Bor 138.
Borax 141.
— perlen 569.
Boraxweinstein 423.
Borneocampher 522.
Boroglycerin 139.
Borsäure 139.
— Aethyläther 140. 397.
— wasserstoff 138.
Braunkohle 144.
— stein 293.
Brausepulver 150.
Brechweinstein 423.
Brenzcatechin 492.
Brom 45.
— äthyl 342.
— ammonium 185.
— calcium 189.
— kalium 67.
— natrium 170.
— säure 67.
Bromate 69.
Bromum solidificatum 47.
Bromwasserstoff 66.
Bromoform 343.
Brucin 545.
Brunnenwasser 54.
Bullrichs Salz 180.
Büretten 593.
Butan 330.
Buttersäuren 389.
— gährung 459.
Butylalkohole 354.
— chloralhydrat 374.
Butyrum Antimonii 131.

Cadaverin 368.
Cadmium 210.
— chlorid 211.
— jodid 211.
— oxyd 211.
— sulfat 211.
— sulfid 211.
Cajeputen 525.
Cajeputol 525.
Calcaria chlorata 63. 615.
— hypophosphorosa 111.
— saccharata 188.
— usta 187.
Calcium 187.
— carbonat 191.
— carbonicum 191.
— chloratum 189.
— chlorid 189.
— citrat 443.
— nitrat 190.
— nitricum 190.
— oxalat 415.
— oxyd 187.
— phosphat 190.
— phosphoricum 190.
— sulfat 199.

Calcium sulfuricum 189.
— sulfhydrat 80.
— sulfuricum ustum 190.
— tartrat 422.
Calomel 236.
— à la vapeur 237.
Campher 521.
— Borneo 522.
— japanischer 521.
— künstlicher 520.
Camphora monobromata 521.
Cantharidin 533.
Capronsäure 390.
Caramel 449.
Carbamid 468.
Carbaminsäure 467.
— saures Ammon 186.
Carbolsäure 486.
Carbonate 149.
Carboneum sulfuratum 150.
Carlsbader Salz 160.
Carvacrol 521.
Carven 526.
Carval 526.
Catechugerbsäure 508.
Cautschouc 530.
Celluloïd 521.
Cellulose 451.
Cementstahl 268.
Cerotinsäure 391.
Cerussa 216.
Cerylalkohol 356.
Cetaceum 399.
Cetylalkohol 356.
Chamaeleon 295.
Chilisalpeter 175.
Chinabasen 541.
— gerbsäure 509.
Chininum 541.
— bisulfuricum 543.
— ferro-citricum 443. 543.
— hydrochloricum 542.
— sulfuricum 542.
Chinioïdinum 543.
Chinolinum 536.
— tartaricum 536.
Chlor 41.
— aluminium 257.
— baryum 196.
— blei 215.
— calcium 189.
— gold 254.
— hydrat 43.
— kalium 160.
— kalk 63.
— magnesium 199.
— methyl 338.
— natrium 168.
— säure 64.
Chlorsaures Kalium 64.
— silber 229.
— stickstoff 100.
— strontium 193.
— wasserstoff 59.
— zink 207.
Chloral 373.
— cyanhydrat 374.
— formamid 374.
— hydrat 373.
Chlorige Säure 64.
— — anhydrid 64.
Chloroform 338.
Chondrin 562.
Chrom 297.
— alaun 299.
— oxydhydrat 298.
— säure 300.
— saures Baryum 301.
— — Blei 301.
Chromsaures Kalium 301.
— Natrium 300.
Chromtrioxyd 300.
Chromichlorid 298.
— hydroxyd 298.
— oxyd 299.
— sulfat 298.
Chromum oxydatum 298.
Chrysarobin 518.
Chrysatropasäure 531.
Chrysophansäure 518.
Cineol 525.
Cinis Jovis 312.
Cinnabaris 245.
Citral 527.
Citronensäure 441.
— chloratum 303.
— nitric. oxydulat 304.
Cocain 548.
Cochenilletinctur 606.
Codeïn 540.
Coffeïn 472.
Cognac 353.
Collodium 452.
Colloxylin 452.
Colophonium 528.
Coniferin 505.
Coniin 536.
Converter 269.
Convolvulin 529.
Cremor Tartari 421.
Crotonaldehyd 375.
— chloralhydrat 374.
— säure 392.
Cuminalkohol 496.
Cupriarsenit 225.
— carbonate 224.
— chlorid 223.
— hydroxyd 222.

Cuprinitrat 224.
— oxyd 221.
— sulfat 223.
— sulfid 225.
— verbindungen 221.
Cuprooxyd 221.
— verbindungen 221.
Cuprum 219.
— chloratum 223.
— nitricum 224.
— oxydatum 221.
— oxydulatum 221.
— sulfuricum 223.
Cyan 461.
— kalium 462.
— säure 463.
— silber 230.
— wasserstoff 151. 461.
Cyanide 152.
Cymol 477.
Cysteïn 408.
Cystin 408.

Daphnin 531.
Dextrin 455.
Dextrose 445.
Diabetes mellit. 445.
Di-acetsäure 399.
— äthylamin 366.
— äthylsulfondimethylmethan 460.
Diamant 142.
Diastase 563.
Di-chloräthan 341.
— — methan 338.
— cyan 461.
Digallussäure 507.
Digitalin 532.
Dilactylsäure 405.
— methylamin 366.
— — keton 376.
— natriumorthophosphat 175.
— nitrobenzol 480.
— phenylamin 484.
— schwefelsäure 90.
Doppelsalze 29.
Doppeltkohlensaures Natron 180.
Drachenblut 529.
Dreifach-Schwefelkalium 81.
Drummond'sches Kalklicht 51.
Dulcit 444.
Dynamit 428.

Eau de Javelle 62.
— — Labarraque 62.
Ebur ustum 144.
Ecgonin 548.
Edle Metalle 23. 155.
Eisen 264.
— bromid 275.
Eisenchlorid 281.
— — kryst. 283.
— chlorür 274.
— hydroxyd 278.
— jodür 275.
— oxyd 278.
— oxydul 274.
— — hydrat 274.
— vitriol 276.
— zucker 280.
Eisessig 383.
— phosphorsäure 117.
Eiweissstoffe 552.
— coagulirte 558.
Elaïdinprobe 392.
— säure 393.
Elastin 562.
Elemente 10.
Empl. Cerussae 440.
— fuscum camph. 440.
— Lithargyri 440.
— Plumbi 440.
Emulsin 497. 564.
Enzyme 563.
Eosin 510.
Erdbeeräther 399.
Erhaltung der Substanz 8.
Erucasäure 393.
Erythrit 443.
Eserin 549.
Essence de Mirban 479.
Essig 382.
— äther 397.
— säure 381. 607.
— — anhydrid 400.
— — gährung 458.
Ester 393.
Eucalyptol 525.
Eugenol 526.
Extractionsverfahren 226.
Extractum Ferri pomat. 417.

Fäulniss 457.
Fayence 263.
Fehling'sche Lösung 223.
Fermente 563.
Ferrichlorid 281.
— citrat 443.
— cyanid 286.
— cyankalium 288.
— hydroxyd 278.
— nitrat 285.
— oxalat 415.
— phosphat 286.
— pyrophosphat 286.
— sulfat 284.
Ferrobromid 275.
— carbonat 277.
— chlorid 274.

Ferrocyanid 286.
— cyankalium 287.
— hydroxyd 274.
— jodid 275.
— oxyd 274.
— phosphat 276.
— sulfat 275.
— sulfid 277.
Ferrum carbonic. oxydulat. 277.
— — saccharat. 277. 611.
— chloratum 274.
— citric. ammoniat. 443.
— — oxydatum 443. 619.
— hydroxydatum 278.
— jodatum 275.
— lacticum 407.
— oxydatum 278.
— — saccharatum 280. 618.
— phosphoric. oxydat. 286.
— — oxydulat. 276.
— pulveratum 271. 617.
— pyrophosphoric. 286.
— reductum 272. 617.
— sesquichloratum 283.
— sulfuratum 277.
— sulfuricum 275.
— — oxydatum 284.
Fette 429.
Fettreihe 322.
Fibrine 557.
Filixsäure 495.
Flammenfärbungen 568.
Fleischmilchsäure 408.
Flores Sulfuris 74.
— Zinci 207.
Fluor 40.
— wasserstoff 58.
Fluoresceïn 510.
Flusswasser 54.
Formaldehyd 371.
— amid 401.
Formonitril 402.
Fowler'sche Lösung 124.
Frischstahl 269.
Fruchtzucker 446.
Fructose 446.
Fumacchien 139.
Fumarolen 139.
Fuselöle 353.

Gährung 458.
— alkoholische 458.
— schleimige 458.
Gährungsamylalkohol 354.
— buttersäure 389.
— milchsäure 404.
Gagat 145.
Galactose 447.
Galbanum 529.
Gallussäure 505.
Gallusgerbsäure 507.
Gambogiasäure 530.
Gebrannt. Alaun 262.
— Gips 190.
— Kalk 187.
— Magnesia 199.
Geigenharz 528.
Gelatine 562.
Gemenge 215.
Gerbsäure 506.
— stoffe 506.
Giftmehl 122.
Gips 189.
Glaubersalz 171.
Globuline 557.
Glonoïn 429.
Glucosen 445.
Glutin 562.
Glycerin 424.
Glycocoll 410.
Glycogen 456.
Glycolalkohol 412.
— säure 403.
Glycoside 151. 531.
Glycyrrhizin 532.
Glyoxal 413.
Gold 252.
— chlorid 254.
— chlorür 254.
— oxydul 254.
— säure 255.
— schwefel 135.
Gomméline 456.
Gradirwerke 168.
Graphit 142.
Grenzalkohole 348.
— kohlenwasserstoffe 325.
Grubengas 329.
Grundwasser 54.
Gruppen-Reagentien 36.
Guajacol 490. 493.
Günz'sches Chromwasser 302.
Gummi arabicum 457.
Gusseisen 265.
Guttapercha 530.
Gutti 530.

Hämatin 561.
Hämin 561.
Hämoglobin 560.
Halogene 40.
Halogensäuren 57.
Hamburger Weiss 218.
Hammeltalg 431.
Harnindican 512.
— säure 470.
— stoff 468.
— — Bestimmung 627.

Harnstoffdoppelsalze 470.
— — salze 470.
Harze 528.
Harzseifen 437.
Hemialbumosen 558.
Hepar sulfuris 81.
Hippursäure 499. 501.
Höllenstein 230.
Hohofenprocess 266.
Holzessig 382. 384. 385. 607.
— geist 348.
— kohle 144.
Homatropin 547.
Homologe Reihen 328.
Hydrargyrum 234.
— bichlorat. corros. 241.
— bijodatum rubr. 244.
— chlorat. mite 236.
— — — vapore parat. 237.
— — — via humida p. 237.
— cyanatum 246.
— formamidatum 401.
— jodatum flavum 238.
— nitricum oxydat. 245.
— — oxydulat. 238.
— oxydat. rubr. 239.
— — — via humida p. 240.
— oxydulat. nigr. 236.
— praecipitat. alb. 242.
— sulfurat. nigr. 245.
— sulfuricum 245.
Hydrazetin 484.
Hydrochinon 493.
— genium 36.
Hygrin 548.
Hyoscyamin 547.
Hyoscin 547.

Ichthyol 335.
Imidbasen 364.
Indican 511. 512. 532.
Indicatoren 605.
Indigo 511.
— carmin 511.
— weiss 511.
Indol 511.
Indophenolreaction 483.
Indoxylschwefelsäure 512.
Inosit 447.
Inulin 456.
Invertin 563.
Invertzucker 446. 450.
Isatin 511.
Iso-buttersäure 389.
— cyansäure 463.
— merie 327.
— thiocyansäure 465.
— valeriansäure 390.

Jaget 145.
Jalapin 529.
Japancampher 521.
Jet 145.
Jodoform 343.
Jod 47. 614.
— blei 216.
— calcium 189.
— kalium 70.
— lösung, 1/10-normal 613.
— natrium 71.
— säure 72.
— saures Kali 72.
— silber 229.
— stickstoff 100.
— wasserstoff 69.
— zinkstärkelösung 209.

Kaffeegerbsäure 509.
Kalialaun 261.
— lauge 159.
— schmierseife 439.
— seifen 435.
— stibicum 133.
— wasserglas 154. 162.
Kalium 157.
— acetat 385.
— arsenicosum 162.
— bicarbonat 165.
— bicarbonicum 165.
— bisulfat 160.
— bisulfuricum 160.
— bromat 67. 623.
— carbonat 162. 610.
— — rohes 162. 611.
— causticum 158.
— chlorat 64.
— chloratum 160.
— chlorid 160.
— chromat. neutr. 300.
— — lösung 622.
— citrat 443.
— dichromat 301.
— ferricyanatum 288.
— ferrocyanatum 287.
— hydricum 158.
— hydroxyd 158.
— jodatum 70.
— jodicum 72.
— jodid 70.
— manganat 294.
— metarsenit 162.
— natriumtartrat 422.
— nitrat 160.
— nitricum 160.
— — tabulat 162.
— nitrit 162.
— nitrosum 162.

Kaliumoxalat neutral. 414.
— permanganat 295.
— — saures 415.
— oxyd 158.
— pyrochromat 301.
— silicat 162.
— siliciсum 162.
— sulfat 160.
— sulfocyanat 464.
— sulfuratum 81.
— sulfuricum 160.
— tartaricum 422.
— tartrate 421. 422.
— trisulfid 81.
Kalksalpeter 190.
— seifen 439.
— wasser 188.
Kammersäure 87.
Kaolin 263.
Kelp 48. 177.
Keratin 563.
Kermes minerale 134.
Kernseifen 435.
Ketone 375.
Kieselsäure-Anhydrid 153.
Kinogerbsäure 508.
Kipp'scher Apparat 78.
Kirschgummi 457.
Kleesäure 413.
— salz 415.
Knallgas 50.
— quecksilber 402.
— säure 402.
— silber 229.
Knochenleim 562.
Kobalt 303.
Kobaltochlorid 303.
— hydroxyd 304.
— nitrat 304.
— oxyd 304.
— sulfid 304.
Kochsalz 168.
— lösung, 1/10-normal 622.
Königsgelb 127.
— wasser 107.
Kohle, amorphe 143.
— hydrate 445.
Kohlendioxyd 147.
— oxyd 146.
— — hämoglobin 146. 561.
— säure 148.
— — anhydrid 147.
— saures Kalium 162.
— saur. Kalk 191.
— saures Manganoxydul 292.
— — Natron 176.
— stoff 142.
— — disulfid 150.
— wasserstoffe 324.
Kohlenwasserstoffe, gesättigte 325.
— — ungesättigte 333.
Koks 143.
Kremserweiss 217.
Kreosot 490.
Kresole 490.
Kryolith-Soda 178.
Kupfer 219.
— arsenit 125.
— chlorid 223.
— oxyd 221.
— oxydul 221.
— oxydverbindungen 221.
— vitriol 223.

Lac sulfuris 75.
Lachgas 101.
Lackmusfarbstoff 606.
Lactid 405.
Lactose 447.
Lagoni 139.
Lana philosophica 207.
Lanolin 434.
Lapis mitigatus 231.
Lasur 224.
Laugensalz, flüchtiges 183.
Laurinsäure 391.
Leberthran 432.
Leblanc's Sodaprocess 177.
Legirungen 156.
Lehm 263.
Leichtmetalle 23. 155.
Leimsubstanzen 562.
— süss 410.
Leinölsäure 393.
Leiocome 455.
Leiogomme 455.
Leucine 411.
Levulose 446.
Lignose 452.
Ligroïn 331.
Linimente 438.
Lipochrom-Reaction 433.
Liquor Ammonii acetici 386.
— — caustici 99. 610.
— — Dzondii 99.
— Amyli c. Zinco jodato 613.
— Argent. nitr. volum. 622.
— Ferri acetici 386. 619.
— — chlorati 275.
— — dialysati 284.
— — jodati 275.
— — oxychlorati 283.
— — sesquichlorati 281.
— — sulfurici oxydati 285.
— hollandicus 341.
— Jodi volumetr. 613.
— Kalii acetici 386.
— — arsenicosi 162. 620.

Liquor Kalii carbonici 165.
— — caustici 159.
— — — volumetr. 605.
— Natrii caustici 168.
— — chlorat. volumi 622.
— — silicici 154.
— — thiosulfur. volum. 613.
— Plumbi subacetici 387.
— Stibii chlorati 131.
Lithargyrum 213.
Lithium 181.
— carbonicum 182. 611.
— phosphat 182.
Lösungsmittel 35.
Löthrohrproben 571.
Luft 94.
Lustgas 101.

Maassanalyse 592.
— cylinder 597.
— kolben 596.
Macen 527.
Magnesia usta 198.
Magnesium 197.
— bromid 200.
— carbonate 203.
— carbonicum 202. 203.
— chloratum 199.
— chlorid 199.
— citrat 443.
— citric. efferv. 443.
— hydricum 199.
— hydroxyd 199.
— jodid 200.
— lacticum 406.
— licht 198.
— oxyd 198.
— seifen 439.
— sulfat 200.
— — entwässert 201.
— sulfuricum 200.
— — sicc. 201.
Malachit 224.
Malonsäure 415.
Maltose 451.
Malzzucker 451.
Mandelöl 432.
Mangan 291.
— chlorür 291.
— dioxyd 293.
— oxydul 291.
— — hydrat 291.
— — oxyd 292.
Manganioxyd 292.
Manganocarbonat 292.
— chlorid 291.
— hydroxyd 291.
— oxyd 291.
— sulfat 292.
Mangansulfid 292.
— saures Kalium 294.
Manganum carbonic. 292.
— chloratum 291.
Manganum hyperoxydatum 293.
— sulfuricum 292.
Mannit 444.
Marsh'scher Apparat 119.
Masticin 529.
Mastix 529.
— säure 529.
Medicinische Seife 438.
Melissylalkohol 356.
Melitose 451.
Meniscus 599.
Mennige 214.
Mentha-Campher 522.
Menthol 522.
Mercaptane 459.
Mercaptol 460.
Mercurichloramid 242.
— chlorid 241.
— cyanid 246.
— hydroxyd 241.
— jodid 244.
— nitrat 245.
— oxalat 239.
— oxyd 239.
— sulfat 245.
— sulfid 245.
Mercurochlorid 236.
— jodid 238.
— nitrat 238.
— oxyd 236.
Mercurius cyanatus 246.
Mergel 263.
Mesitylen 476.
Messing 205.
Metaldehyd 372.
Meta-Antimonsäure 133.
— Arsensäure 126.
— Borsäure 140.
— Kieselsäure 153.
— Kohlensäure 149.
— Phosphorsäure 113. 116.
Metalle 22. 155.
Metalloïde 22.
Methaemoglobin 561.
Methan 329.
— derivate 322.
Methyläther 358.
— aldehyd 371.
— alkohol 348.
— amin 365.
— chlorid 338.
— glycocoll 410.
— mercaptan 460.
Methylenchlorid 338.
Milchsäure 404.

Milchzucker 450.
Minium 214.
Mirbanöl 479.
Mixtura sulfur. acida 395.
Moleküle 11.
Monobromäthan 342.
— — methan 338.
— chloräthan 341.
— — essigsäure 388.
— — methan 338.
Monoxybernsteinsäure 417.
Morphin 538.
— aceticum 538.
— hydrochloricum 539.
— sulfuricum 538.
Multiple Proportionen 15.
Murexid Reaction 471.
Muscarin 410.
Musivgold 313.
Mutterpflaster 440.
Mycose 451.
Myristinsäure 391.
Myronsäure 532.
Myrosin 466. 532. 564.
Myrrha 529.

Naphthalin 512.
Naphthole α und β 515.
Narcotin 540.
Natrium 167.
— acetat 386.
— benzoïcum 501.
— bicarbonicum 180.
— — anglic. 180.
— bisulfat 173.
— boracicum 141.
— bromatum 170. 624.
— bromid 170. 624.
— carbonat 176. 611.
— — entwässert 179. 611.
— — primäres 180.
— — saures 180.
— carbonicum 176. 611.
— — crudum 179.
— — sicc. 179. 611.
— causticum 168.
— chloratum 168.
— chlorid 168.
— — lösung, 1/10-normal 622.
— chromat 300.
— cinnamylicum 510.
— citrat 443.
— goldchlorid 255.
— hydricum 168.
— hydroxyd 168.
— hypochlorit 62.
— hypophosphorosum 111.
— — sulfit 173.
— jodid 71.
Natrium lacticum 406.
— nitrat 175.
— nitricum 175.
— phosphat 175.
— phosphoricum 175.
— pyroborat 141.
— — phosphoric. 116.
— salicylicum 504.
— subsulfurosum 173.
— sulfat 171.
— sulfit 170.
— sulfuricum 171.
— — sicc. 172.
— sulfurosum 170.
— tartrate 422.
— thiosulfat 173.
— — lösung, 1/10-normal 613.
— thiosulfuricum 173.
Natronsalpeter 175.
— seifen 435.
— wasserglas 154.
Neuridin 368.
Neurin 368.
Niccolum 305.
Niccoli-oxyd 307.
Niccolo-chlorid 306.
— hydroxyd 306.
— nitrat 306.
— oxyd 306.
— sulfat 306.
— sulfid 306.
Nickel 305.
Nicotin 536.
Nihilum album 207.
Nitrate 106.
Nitrilbasen 364.
Nitrite 102.
Nitroäthan 362.
— benzol 479.
— cellulosen 452.
— derivate 361.
— genium 63.
— glycerin 428.
— methan 362.
— oxygengas 101.
— toluole 480.
Nix alba 207.
Nomenclatur 12.
Normal-Kalilauge 605.
— Lösungen 602.
— Salzsäure 604.
Nucleïne 559.
Nucleo-Albumine 559.

Octylalkohol 356.
Oelbildendes Gas 334.
— der holländ. 4 Chemiker 342.
Oele 429.
Oelsäure 392.

Oelsüss 424.
Oleïn 392.
Oleum Amygdalarum 432.
— Anisi 525.
— Aurantii flor. 525.
— Cajeputi 525.
— Calami 525.
— Carvi 526.
— Caryophillorum 526.
— Cinnamomi 526.
— Citri 526.
— Foeniculi 527.
— Jecoris 433.
— Juniperi 527.
— Lavandulae 527.
— Macidis 527.
— Olivarum 432.
— — commun. 433.
— Ricini 434.
— Rosae 527.
— Rosmarini 527.
— Sinapis 466.
— Terebinthinae 520.
— Thymi 522.
— Vitrioli 85.
Olibanum 529.
Olivenöl 433.
Opiumbasen 537.
Organische Verbindungen 319.
Ortho-borsäure 139.
— kieselsäure 153.
— phosphorsäure 113. 114.
Orts-Isomerie 474.
Oxalium 415.
Oxalsäure 413.
Oxybenzol 486.
Oxyessigsäure 403.
— genium 49.
— hämoglobin 560.
— säuren 403.
Oxydationsmittel 31.
Oxyde, basische 22.
— saure 23.
Ozokerit 331.
Ozon 51.

Palmitinsäure 391.
Pancreatin 564.
Papaïn 564.
Paraffine 325.
Paraffinöle 331.
Paraffinum liquidum 332.
— solidum 332.
Paraformaldehyd 371.
Paraldehyd 372.
Paramilchsäure 408.
Pepsin 564.
Peptone 558.
Perchlorsäure 66.
Pergamentpapier 452.
Perlweiss 218.
Permanentweiss 196.
Petroleum 331.
— äther 331.
Petroleumbenzin 331.
Pfannensäure 87.
Pflanzenschleim 457.
Pflaster 439.
Phaseomannit 447.
Phenacetin 483.
Phenol 486.
Phenole 485.
Phenolphthaleïn 509. 606.
— schwefelsäure 488.
— schwefelsaures Zink 489.
Phenylamin 482.
— hydrazin 484.
— schwefelsäure 489.
Phloroglucin 495.
Phosphate 115.
Phosphite 112.
Phosphor 107.
— amorpher 109.
— chloride 111.
— pentoxyd 110.
— säuren 113.
— säureanhydrid 112.
— salzperlen 568.
Phosphorige Säure 112.
— — Anhydrid 112.
Phosphorsaure Ammon-Magnesia 202.
— saures Eisenoxyd 286.
— — Eisenoxydul 276.
— — Natrium 175.
— trioxyd 112.
— wasserstoffe 110.
Photographie 233.
Phthalsäure 509.
Physostigmin 549.
Pikrinsäure 489.
Pikrotoxin 533.
Pilocarpin 549.
Pilulae aeternae 129.
— Keratinatae 563.
Pimarsäure 528.
Piperidin 535.
Piperazin 368.
Pipetten 595.
Pix alba 528.
Platin 314.
— chlorid 316.
— mohr 315.
— schwamm 315.
Plumbago 143.
Plumbum 211.
— aceticum 387.
— chloratum 215.
— chromicum 301.

Plumbum hyperoxydatum 215.
— jodatum 218.
— nitricum 216.
— oxydatum 213.
— sulfuratum 218.
— sulfuricum 216.
Polyschwefelwasserstoffe 80.
Porzellan 263.
Pottasche 162.
Propan 330.
Potio Riveri 443.
Propeptone 558.
Propionsäure 389.
Propylen 335.
Propylalkohole 353.
— amin 366.
Proteïde 559.
Protocatechusäure 505.
Provenceröl 433.
Pseudocumol 477.
Ptomaïne 534.
Ptyalin 564.
Puddelstahl 269.
Putrescin 368.
Pyridin 535.
Pyrodin 484.
Pyroantimonsäure 133.
— arsensäure 125.
— borsäure 140.
— gallol 494.
— gallussäure 494.
— phosphorsäure 113.
— — saures Eisenoxyd 286.
— schwefelsäure 91.
Pyroxylin 452. 453.

Quecksilber 234.
— acetamid 401.
— chlorid 241.
— chlorür 236.
— formamid 401.
— jodid 244.
— jodür 238.
— oxyde 239. 240.
— oxydul 236.
— Praecipitat, weisser 242.
Quellwasser 54.

Radicale 325.
Rauchende Salpetersäure 106.
Rauschgelb 127.
— roth 126.
Reagentien und Reactionen 30.
Realgar 126.
Reducirtes Eisen 272.
Reductionsmittel 33.
Regenwasser 54.
Resina Draconis 529.
— Guajaci 529.
Resina Jalapae 529.
— Pini 528.
Resorcin 493.
— phthaleïn 510.
Rhodanammonium 464.
Rhodankalium 464.
— wasserstoff 464.
Rhodinol 527.
Ricinelaïdinsäure 393.
Ricinusöl 434.
— — säure 393.
Roheisen 265.
— salpeter 161.
Rohrzucker 447.
Rose's Metall 248.
Ruberythrin 532.
Rum 353.
Russ 143.

Saccharate 449.
Saccharin (Fahlberg) 502.
Saccharomyces cerevisiae 350.
Saccharum 447.
— lactis 450.
Sättigungsanalysen 604.
Säuerlinge 147.
Säureäther 393.
— amide 400.
— anhydride 399.
— chloride 400.
— cyanide 401.
Säuren 23. 35.
— einbas. organ. 377.
Säurenitrile 401.
— tabelle 588.
Sal mirabile Glauberi 171.
Salicin 532.
Salicylsäure 502.
Salmiak 184.
— geist 99.
Salol 505.
Salpeter 160.
— cubischer 175.
— kügelchen 102. 162.
— säure 104.
— — Aethyläther 395.
— — Anhydrid 103.
— saures Baryum 196.
— — Blei 216.
— — Eisenoxyd 285.
— — Quecksilberoxyd 245.
— — — oxydul 238.
— — Silber 230.
— — Strontium 194.
Salpetrige Säure 102.
— — Anhydrid 102.
Saleptrigsäure-Aethyläther 395.
— Amyläther 396.
— saures Kalium 162.

Salufer 58.
Salzbildung 25.
Salze, basische 29.
— neutrale 27.
— saure 28.
Salzhunger 170.
Salzsäure 59.
— perlen 168.
Sandarac 529.
Sandarach 126.
Santonin 533.
Sapo kalinus 438.
— — venalis 439.
— medicatus 438.
Sarkosin 410.
Saturationen 150.
Sauerstoff 49.
Saures kohlensaur. Kalium 165.
— — Natrium 180.
— Natriumsulfat 173.
Scatol 512.
Scheele's Grün 125. 225.
Scherbenkobalt 117.
Schiessbaumwolle 452.
Schlippe'sches Salz 135.
Schmiedeeisen 265. 268.
Schmierseifen 435.
Schneewasser 54.
Schnellessigfabrikation 381.
Schwefel 72.
— ammonium 80. 81.
— antimon, dreifach 134.
— — fünffach 135.
— arsen, dreifach 126.
— — zweifach 126.
— blei 218.
— dioxyd 82.
— eisen 277.
— kohlenstoff 150.
— kupfer 225.
— leber 81.
— mangan 292.
— milch 75.
— quecksilber 245.
— verbindungen, organ. 459.
— trioxyd 84.
— wasserstoff 77.
— wismuth 251.
— zink 210.
— zinn 316.
Schwefelsäure 85.
— — Anhydrid 84.
— saures Baryum 196.
— — Blei 216.
— — Chromoxyd 298.
— — Eisenoxyd 284.
— — Eisenoxydul 275.
— — Kalium 160.
— — Manganoxydul 292.
Schwefligsaures Natrium 171.
— — Quecksilberoxyd 245.
— — Silber 230.
— — Strontium 193.
— — Thonerde 259.
Schweflige Säure 83.
— Anhydrid 83.
— saures Natrium 170.
Schweineschmalz 430.
Schweinfurter Grün 225.
Schwermetalle 23. 155.
Schwimmer 600.
Sebum ovile 431.
Seifen 435.
Seignettesalz 422.
Senföle 465.
Serum lactis albuminatum 262.
Silber 225.
— arseniat 125.
— arsenit 125.
— blick 227.
— bromid 229.
— carbonat 232.
— chlorid 229.
— chromat 300.
— cyanid 230.
— hydroxyd 229.
— jodid 229.
— nitrat 230.
— — lösung, 1/10-Normal 622.
— oxyd 229.
— sulfat 230.
— sulfid 232.
Silicate 153.
Silicium 152.
— dioxyd 153.
— fluorid 58.
Soda 176. 179.
Soffioni 139.
Solutio Stanni chlorati 310.
Solvay's Sodaprocess 178.
Sorbin 447.
Sorbit 445.
Spermin 368.
Special-Reagentien 35.
Spiritus 350. 352.
— Aether. nitros. 396.
— dilutus 352.
— Formicarum 381.
Spodium nigrum 144.
Stabeisen 265. 268.
Stärke 453.
— gummi 455.
Stahl 265. 268.
Stangenschwefel 73.
Stanni-chlorid 311.
— ol 308.
— oxyd 312.
— sulfid 313.

Stanno-chlorid 309.
— hydroxyd 310.
— oxyd 310.
— sulfid 311.
Stannum 307.
— chloratum 309.
— oxydatum 312.
Stearinsäure 391.
Steinkohlen 145.
— — theer 475.
— salz 168.
Stellungsisomerie 474.
Stibio-kali tartaric. 423.
Stibium 128.
— sulfurat. aurant. 135.
— — nigr. 134.
Stickoxyd 101.
— oxydul 101.
— stoff 93.
— — pentoxyd 103.
— — tetroxyd 103.
— — trioxyd 107.
Strontianum carbonicum 194.
— chloratum 193.
— nitricum 194.
— sulfuricum 193.
Strontium 193.
— carbonat 194.
— chlorid 193.
— nitrat 194.
— oxyd 193.
— sulfat 193.
Strychnin 544.
Styrax 530.
Sublimat 241.
Succinum 528.
Sulfhydrate 79.
Sulfide 79.
Sulfoantimonsäure 136.
— carbolsäure 488.
— — saures Zink 489.
Sulfonal 460.
— säuren des Arsens 127.
— — — Antimons 133.
Sulfur 72.
— caballinum 73.
— depuratum 74.
— griseum 73.
— praecipitatum 75.
— sublimatum 74.
Sumpfgas 329.

Tannin 507.
Tartarus boraxatus 423.
— depuratus 421.
— emeticus 423.
— natronatus 422.
— stibiatus 423.
Teichmann'sche Krystalle 561.
Tereben 519.
Terpene 519. 524.
Terpentinöl 520.
— künstliches 331.
Terpinhydrat 520.
Tetrachlorkohlenstoff 341.
Tetrachlormethan 341.
Tetrathionsaures Natrium 174.
Thallin 551.
Theobromin 472.
Thio-äther 460.
— cyansäure 464.
— schwefelsäure 91.
— sinamin 467.
— sulfate 92.
Thierkohle 144.
Thiol 335.
Thomas-Gilchrift-Process 270.
Thon 263.
— erde 257.
— — hydrat 258.
Thymen 528.
Thymol 491. 528.
Tinctura Jodi 48. 614.
Tinkal 141.
Toluidine 484.
Toluol 476.
Toluylalkohol 496.
Tomback 205.
Torf 144.
Traubensäure 419.
— zucker 445.
— — Bestimmung 626.
Traumaticin 341.
Trehalose 451.
Treibofen 226.
Tribrommethan 343.
— chloraldehyd 373.
— — chloressigsäure 388.
— — methan 338.
— jodmethan 343.
— methylamin 366.
— — glycocoll 410.
— nitrophenole 489.
Trinkwasser 54.
Tropasäure 546.
Tropin 546.
Turnbull's Blau 289.
Turpethum minerale 245.

Ueberbromsäure 69.
— chlorsäure 66.
— mangansaures Kali 295.
Ultramarin 263.
Umbelliferon 529.
Unedle Metalle 23. 155.
Unschlitt 431.
Unterchlorige Säure 62.
— — Anhydrid 62.

Unterphosphorige Säure 111.
— schweflige Säure 91.
— — saures Natrium 173.
Urea 468.
Urethan 468.

Valeriansäuren 390.
Vanillin 505.
Varech 48. 177.
Vaseline 331.
Venetianerweiss 218.
Veratrin 545.
Verbindungen, chem. 11.
— goldung 256.
— seifung 425. 435.
— silberung 232.
— süsster Salpetergeist 396.
— zierung 308.
Vitriolöl 85.
Vorprüfungen 568.
Vulkanöle 331.

Wachs, chinesisches 399.
Walrat 399.
Wasser 53.
— stoff 37.
— — superoxyd 57.
Weingeist 350.
— säuren 418.
— saures Antimonyl-Kalium 423.
— stein 421.
— — säure 418.
Weisspech 528.
Weizenstärke 455.
Werthigkeit 17. 18.
Wismuth 247.
— carbonate 251.
— nitrat, basisch 250.
— — neutral 249.
— ocker 248.
— oxyd 248.
— sulfat 248.
— sulfid 251.
Wismuthtrichlorid 248.
Wollfett 434.
Wood'sches Metall 248.

Xanthin 472.
Xylidine 484.
Xylole 476.

Zimmtaldehyd 510. 526.
— alkohol 510.
— säure 510.
— saures Natrium 510.
Zincum 204.
— aceticum 388.
— chloratum 207.
— jodatum 209.
— lacticum 406.
— oxydatum 206.
— sulfocarbolicum 489.
Zink 204.
— acetat 388.
— bromid 209.
— carbonate 210.
— chlorid 207.
— hydroxyd 206.
— jodid 209.
— oxyd 206.
— sulfid 210.
Zinn 307.
— butter 311.
— chlorid 311.
— chlorür 309.
— dioxyd 312.
— oxydul 310.
— — hydrat 310.
— säuren 312.
— — Anhydrid 312.
— sulfid 313.
— sulfür 311.
— tetrachlorid 311.
Zinnober 245.
Zucker 447.
— kalk 187.
— säure 414.

